ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre :
83

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(mention SCIENCES)

par

Dominique RAMBAUD

ETUDE SUR LA REPARTITION DES ELEMENTS TRACES DANS QUELQUES SOLS FERRALLITIQUES

Soutenue le 28 JUIN 1969 devant la Commission d'Examen

MM.	A. RIVIERE	Président
	M. STEINBERG	Examinateur
	M. PINTA	—
	G. AUBERT	(invité)

O. R. S. T. O. M.
PARIS
1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552220_0027

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

(mention SCIENCES)

par

Dominique RAMBAUD

ETUDE SUR LA REPARTITION DES ELEMENTS TRACES DANS QUELQUES SOLS FERRALLITIQUES

Soutenue le 28 JUIN 1969 devant la Commission d'Examen

MM.	RIVIERE A.	Président
	STEINBERG M.	Examinateurs
	PINTA M.	
	AUBERT G.	(Invité)

O.R.S.T.O.M.
PARIS
1 9 6 9

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A v a n t - P r o p o s

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire sont le résultat d'études réalisées au Laboratoire de Spectrographie des Services Scientifiques Centraux de l'O.R.S.T.O.M. de 1965 à 1969.

Je suis profondément reconnaissant à M. le Professeur A. RIVIERE pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé à chacune de mes visites en son laboratoire et pour les encouragements qu'il a bien voulu me prodiguer dans mes recherches : je le remercie bien vivement de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury. Mes remerciements vont également à Monsieur Michel STEINBERG, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, pour ses nombreux conseils et les fructueux entretiens qu'il a bien voulu m'accorder : je lui exprime ma gratitude d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je témoigne une particulière reconnaissance à Monsieur G. AUBERT, Directeur du Service des Sols à l'ORSTOM, qui a suivi l'ensemble de ce travail avec intérêt, et m'a permis de le mener à bien dans le cadre des activités du Service de Pédologie.

C'est à Monsieur PINTA, Directeur de Recherches à l'ORSTOM, Chef du Laboratoire de Spectrographie, qui a accepté d'être le rapporteur de ce travail, que je voudrais exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements. Il a été mon initiateur aux méthodes physiques d'analyse, et a suivi le cheminement de ce travail, dans le cadre de son laboratoire, en ne ménageant jamais ses suggestions, ses encouragements et ses conseils. C'est grâce à sa sollicitude de tout moment, et à sa grande expérience des problèmes étudiés que ce travail a été mené à terme.

Je remercie également M. le Professeur CAMUS, Directeur Général de l'ORSTOM, qui m'a permis d'effectuer cette étude au sein des activités de cet organisme.

Je ne saurais oublier les innombrables conseils que j'ai reçus des pédologues de l'ORSTOM : M. SEGALEN, Directeur des Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM, M. DABIN, Chef du Laboratoire de Chimie des Sols, MM. PIAS, HUMBEL, LAMOUROUX, HERVIEU; qu'ils trouvent ici l'assurance de ma vive reconnaissance.

Je pense aussi à l'accueil que m'ont réservé à l'INRA Monsieur PEDRO et au B.R.G.M. Monsieur LAJOINIE, et je les en remercie particulièrement.

Je rends également hommage à mes anciens maîtres, qui n'ont cessé de me suivre tout au long de mes études universitaires, et depuis mon entrée à l'ORSTOM : Monsieur A.F. de LAPPARENT, Directeur de Recherches au C.N.R.S. à qui je dois ma

formation de géologue, et qui a bien voulu relire ce travail; M.P. BORDET, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui m'a encouragé dans cette spécialisation géochimique.

Mes remerciements vont également à ceux qui m'ont apporté leur collaboration dans les diverses disciplines nécessaires à l'élaboration de cette étude : Mme DELAUNE et M. VERDONI dont l'aide m'a été précieuse pour les études sédimentologiques, M. RIANDEY pour l'absorption atomique, Melle FUSIL pour la diffractométrie aux rayons X.

Je dois une reconnaissance toute particulière à M. COMBROUX et M. DOUIB pour l'élaboration et la mise au point des figures illustrant ce travail, ainsi qu'à Mmes HONORE, DAVID et Melle JEANNIN pour l'important travail dactylographique.

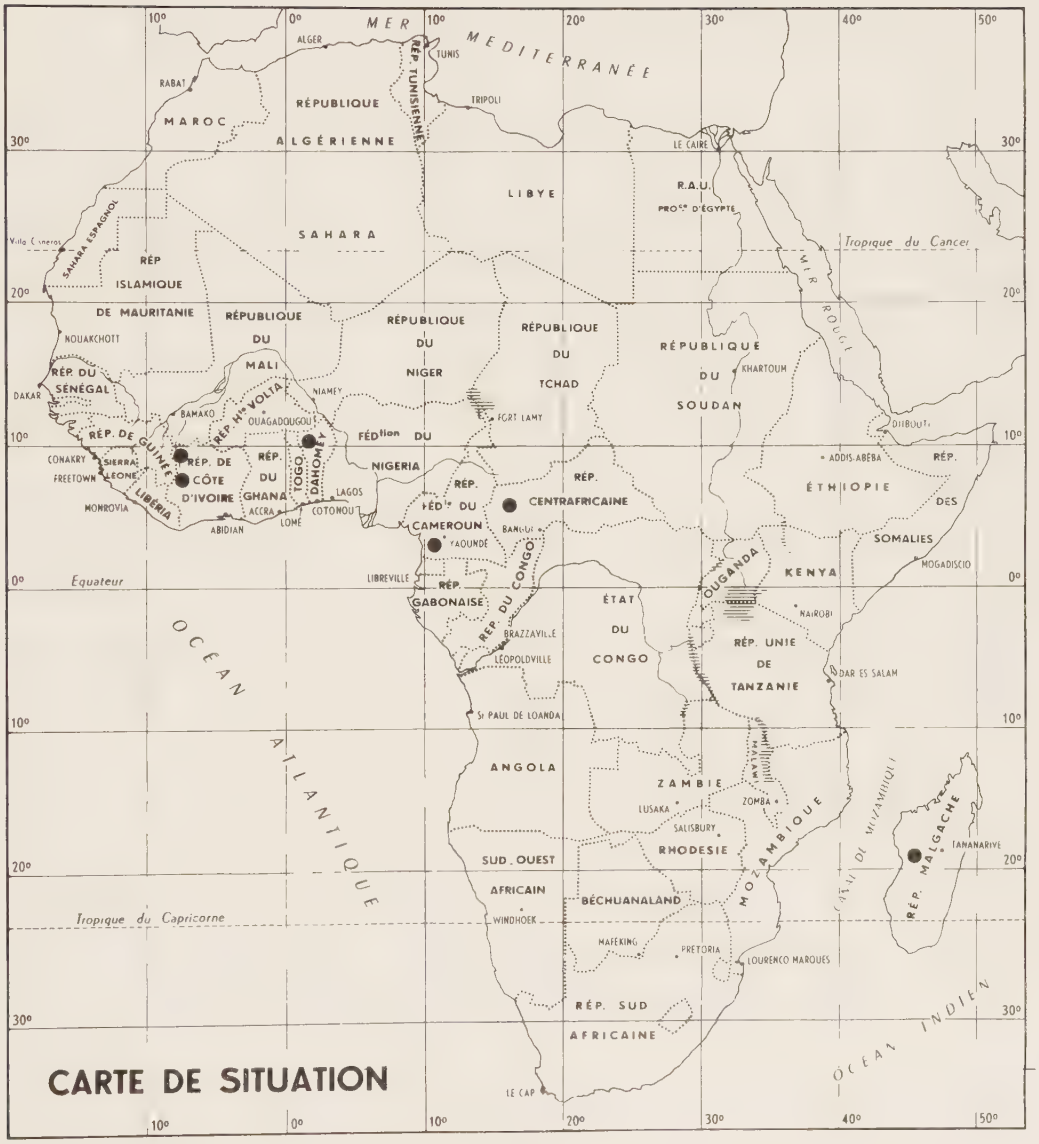
J'associerai enfin à ces remerciements l'ensemble des membres du Laboratoire de Spectrographie des Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM pour l'aide et la collaboration dont j'ai pu bénéficier.

INTRODUCTION.

Les sols ferrallitiques qui constituent à eux seuls maintenant une classe, ont fait l'objet depuis longtemps de nombreuses études, travaux de recherche, aboutissant à une synthèse de quelques caractéristiques physico-chimiques sur lesquelles il convient de se baser pour les définir. L'ensemble des pédologues de l'ORSTOM et en particulier certains auteurs (SEGALEN, MAIGNIEN, LENEUF, DELVIGNE, RIQUIER, MARTIN, etc...) ont maintes fois étudié des problèmes particuliers à ces types de sols : la ferrallitisation, son mode d'action et ses résultats ; l'induration des horizons de ces sols ; leur hydromorphie ; le processus de lessivage dans ces sols ; la formation des minéraux secondaires, etc... L'étude des éléments à l'état de trace à été aussi abordée dans les sols ferrallitiques, parallèlement à d'autres types de sols (PINTA, OLLAT (1961) - HERVIEU, NALOVIC (1964) - PIAS (1969) pour ne citer que quelques auteurs travaillant au sein de l'ORSTOM.

Il a semblé intéressant d'aborder le problème du comportement des éléments à l'état de trace dans les sols ferrallitiques d'une façon plus systématique à partir de profils bien connus, pour ne pas dire "typiques". C'est ce que nous nous sommes attachés à faire dans cette étude à partir de six profils pédologiques, sur substratum granitique acide, prélevés dans différents pays d'Afrique francophone. Classés par ordre croissant du degré de saturation du complexe absorbant,les profils sont les suivants :

- 2 profils de Côte d'Ivoire (sols ferrallitiques fortement désaturés).
- 1 profil du Cameroun (sols ferrallitique fortement désaturés remanié).
- 2 profils de sols ferrallitiques moyennement désaturés : l'un prélevé à Madagascar, l'autre provenant de la République Centrafricaine.
- 1 profil de sols ferrallitique faiblement désaturé décrit au Dahomey.



● POSITION GÉOGRAPHIQUE DES PROFILS ÉTUDIÉS.

Dans cette optique de l'étude des éléments traces dans les sols ferrallitiques, cette recherche a été menée dans trois directions complémentaires et nécessaires pour envisager les divers aspects du problème :

- une étude sédimentologique et granulométrique : le comportement et les variations de teneur des élements traces étudiés sont déterminés en fonction de la classe granulométrique (argile 0 à 2 μ, limon fin 2 à 20 μ, limon grossier 20 à 35 μ).
- une détermination chimique des éléments majeurs.
- une analyse minéralogique (minéraux argileux, hydroxydes et minéraux lourds).

L'ensemble des six profils de sols ferrallitiques envisagés, comprenant au total 35 horizons, a été traité de cette façon : il ne saurait être question toutefois de conclure à partir des résultats obtenus, de façon définitive et catégorique sur la géochimie de tel ou tel élément au regard de la ferrallitisation. Nous avons déjà ici essayé de cerner le problème extrêmement vaste et complexe, en choisissant des profils ayant approximativement le même substratum acide. Mais comme nous le verrons, l'intensité de la ferrallitisation sera bien entendu variable d'un profil à l'autre de part leur position géographique (climat, pluviométrie...), leur profondeur, leur induration plus ou moins prononcée, etc...

Ainsi, sans être à même de pouvoir conclure de façon définitive, ce qui d'ailleurs ne peut se concevoir dans ce domaine, les résultats obtenus et les corrélations qui se dégagent de ces différents paramètres (sédimentologiques, minéralogiques et géochimiques) nous permettront d'apporter une contribution à la connaissance des sols ferrallitiques.

Ainsi entendue et définie, cette recherche conduite dans cette optique, comprend trois parties :

- la première partie est consacrée à la description des Techniques et des Méthodes utilisées ; soit qu'elles aient été adaptées et utilisées dans ce travail telles qu'elles sont mises en pratique d'une façon courante

au laboratoire (c'est le cas des méthodes de détermination granulométriques et minéralogiques) ; soit qu'elles aient nécessité une mise au point préalable motivée par l'étude du matériel particulier que constituent les sols ferrallitiques (c'est le cas des méthodes spectrométriques et spectrophotométriques employées pour la détermination des éléments traces). Par ailleurs, cette partie comporte pour chaque technique utilisée un rappel de notions théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes notamment physico-chimiques.

- la seconde partie est réservée à la représentation des résultats : pour chaque profil, décrit et situé dans son site géographique et climatique, on expose le plus souvent sous forme de tableaux les résultats obtenus. Ainsi est-on conduit à manipuler près de 1.100 données chimiques d'éléments majeurs et près de 6.000 données chimiques d'éléments en trace. La représentation des analyses et déterminations minéralogiques (minéraux argileux, hydroxydes et minéraux lourds) sont ainsi figurées sous formes de tableaux plus explicites qu'une description dans le texte.

- la troisième partie enfin, constitue une tentative d'interprétation géochimique des teneurs en éléments trace et de leurs variations. Nous nous sommes placés dans une optique granulométrique et géochimique en suivant la classification géochimique classique de GOLDSCHMIDT (1935-1938) qui range les éléments suivant leur affinité principale pour :

  - se concentrer avec le fer : éléments sidérophiles.
  - se présenter sous forme d'oxydes : éléments lithophiles.
  - s'associer avec des sulfures : éléments chalcophiles.

  Citons aussi les éléments biophiles (associés à la matière organique) et les éléments atmophiles (essentiellement figurés par les gaz).

Nous avons vu les lignes directrices de ce travail et le cheminement que nous proposons d'emprunter. L'essentiel de cette étude est un travail de laboratoire et c'est sur la bonne utilisation des techniques utilisées , en ayant conscience de leurs limites, que repose les conclusions que nous avons pu dégager.

Ce sont donc les méthodes que nous allons envisager en premier lieu.

1ère PARTIE

TECHNIQUES et METHODES

INTRODUCTION.

On peut se poser la question de l'utilité et de la nécessité de la description des méthodes et des techniques de laboratoire : il suffirait de se reporter aux manuels spécialisés dans les différentes disciplines entrant en ligne de compte dans cette étude. Mais on ne peut se prétendre spécialiste de tout : se limiter à une énumération rapide des méthodes élimine le lecteur auquel elles sont peu familières. Au contraire, décrire une technique éprouvée et largement utilisée dans de nombreux laboratoires présente l'inconvénient de faire double emploi et conduit à une narration inutile et fastidieuse. Aussi, nous nous sommes efforcés, pour chaque technique utilisée, après un rappel des buts à atteindre et de quelques notions théoriques, de décrire les différentes opérations mises en oeuvre (le plus souvent sous forme de tableaux) de façon succinte et claire, et de citer, dans chaque cas, quelques exemples d'utilisations pratiques, propres au problème qui nous préoccupe.

Nous ne citerons que pour mémoire les différentes techniques de prélèvements et d'études faites sur le terrain par les pédologues, travaillant Outre-Mer, qui ont bien voulu nous confier leurs échantillons. Celles-ci aboutissent à la description proprement pédologique, à la diagnose du sol lui-même et à son intégration dans une classe de sols, dans un groupe et un sous-groupe. Ce n'est pas notre propos ici de parler de ce travail préliminaire au notre : nous ne ferons que reprendre dans la description des profils étudiés, les éléments qui nous ont été communiqués après l'étude sur le terrain.

Les techniques utilisées peuvent être groupées sous trois grandes rubriques qui feront l'objet des chapitres suivants :

- la granulométrie du sédiment en vue de l'établissement des courbes granulométriques cumulatives, des histogrammes de fréquence, des courbes de fréquence.
- la chimie de la fraction fine : les sols ferrallitiques étant des sols très évolués, la classe granulométrique inférieure à 35 μ a une importance considérable, et les déterminations chimiques ont été faites sur

les classes granulométriques inférieures à 35 µ. Le diamètre de 35 µ qui semble marquer ici une coupure entre "fraction fine" et "fraction grossière" et qui, pour les pédologues, correspond au limon grossier, est une limite arbitraire due à la taille minima des mailles des tamis métalliques AFNOR.

- la minéralogie du sédiment, mise en oeuvre pour la détermination qualitative et semi-quantitative, d'une part des minéraux argileux et des hydroxydes par diffractométrie aux rayons x, d'autre part des minéraux lourds.

Le schéma suivant résume l'ensemble des étapes de l'étude d'un échantillon, soit donc une prise d'essai provenant de chaque horizon pédologique.

E C H A N T I L L O N

Tamisé à 2 m/m Séché à l'étuve à 100° C

Granulométrie

Méthode de Rivière → Courbes granulométriques
- cumulatives,
- de fréquence.

Méthode des décantations successives → Obtention des fractions (0 à 2 u
(2 à 20 u
(20 à 35 u

Analyses chimiques

Eléments Majeurs sur sédiments total et fractions (0 à 2 u
(2 à 20 u
(20 à 35 u
→ Teneurs Majeurs

Eléments traces sur fractions cumulatives et fractions (0 à 2 u
(2 à 20 u
(20 à 35 u
→ Teneurs éléments traces

Minéralogie

Rayons X → Minéraux argileux etc...

Séparation au bromoforme → Minéraux lourds

Organigramme des étapes analytiques d'un horizon pédologique.

CHAPITRE I

LA GRANULOMETRIE DU SEDIMENT

Notre étude sur les éléments à l'état de traces a été basée sur les fractionnements granulométriques que nous allons exposer maintenant. En effet, comme nous l'avons déjà vu, nous nous sommes attachés à mettre en évidence la concentration ou les carences de tel ou tel élément dans une classe granulométrique donnée à partir d'un matériel pédologique ayant subi la même évolution ferrallitique. Les techniques granulométriques employées sont de deux ordres :

- les séparations granulométriques cumulatives par la méthode dite de la pipette.
- les séparations par décantations successives afin d'obtenir trois classes granulométriques situées dans la fraction argileuse (0 à 2 μ), la fraction limoneuse fine (2 à 20 μ), la fraction limoneuse grossière (20 à 35 μ).

Il convient d'exposer rapidement les deux méthodes d'analyses granulométriques après avoir rappelé brièvement les buts de la granulométrie.

GENERALITES.

L'analyse granulométrique d'un ensemble sédimentaire meuble ou d'un horizon pédologique peut-être défini comme d'étude de la répartition des grains constituant la population de cet ensemble ou de ce prélèvement pédologique. Elle permet de déterminer son mode de dépôt, son degré d'altération, la facilité de transport, etc... Basée sur une sélection dimensionnelle par catégorie de grains faite par tamisage à sec pour les parties les plus

grossières (35 à 2.000 μ), par prélèvement en milieu aqueux pour la fraction fine et ultra-fine (0 à 35 μ), elle aboutit à l'expression en poids ou en pourcentage de chaque catégorie de grain. L'ensemble est symbolisé sous forme de courbes, indices, etc... qui, par comparaison permet de fixer l'évolution d'une taille granulométrique tout au long d'un profil pédologique.

11 - LA METHODE GRANULOMETRIQUE CUMULATIVE.

111 - Préparation de l'échantillon.

Elle a pour but d'étudier la fraction inférieure à 35 μ qui ne peut-être tamisée. L'ensemble des opérations a été mené de la façon suivante :

Après tamisage à 2 mm, mettre 50 grammes de sol dans un bécher de 600 ml. Disperser à l'eau distillée et prendre le pH. Ajouter 100 ml d'eau oxygénée à 40 volumes, porter sur plaque chauffante jusqu'a la destruction de la matière organique. Laisser refroidir. Renouveler la destruction de la matière organique si nécessaire. Acidifier à froid avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique 1/10. Centrifuger à 4.000 tours/min. pendant 10 mn. Laver à l'eau distillée. Centrifuger à nouveau jusqu'à défloculation (l'essai au nitrate d'argent 1/10 permet de se rendre compte de la présence du chlorure).

Amener ensuite le sédiment défloculé aux environs du pH 8 avec quelques gouttes de soude 1/10. Amener à un volume de 500 ml. Ajouter 20 ml d'ammoniaque. Agiter sur un agitateur rotatif pendant 16 heures.

Passer sur un tamis de maille 35 μ et laver le tamis. La fraction sableuse est recueillie dans un bécher et mise à l'étuve pour le tamisage à sec (cf + loin).

112 - Granulométrie de la fraction fine.

On utilise la méthode de la pipette d'Andréasen, modifiée par A. Rivière.

La fraction inférieure à 35 µ est amenée à un volume de 800 ml et l'on calcule la concentration d'argile dans le sédiment en effectuant un prélèvement de 10 ml. Le poids du sédiment contenu dans les 10 ml amenés à sec, indique le pourcentage d'argile : il convient que cette concentration soit de 8 à 9 g d'argile dans 500 ml.

On introduit dans une batterie d'allonges de 500 ml, placée dans une enceinte calorifugée, les fractions argileuses ainsi défloculées et bien dispersées. Une pipette graduée fixée au bouchon de l'allonge permet de mesurer la hauteur de chute des particules de la suspension. On procède à des intervalles de temps définis à l'avance, à des prélèvements de 10 ml. En effectuant le rapport de la hauteur de chute au temps de prélèvement, on obtient la vitesse de chute de la particule.

La Loi de STOKES qui fournit la vitesse de chute d'une particule en suspension en fonction de son rayon et de la viscosité du milieu permet de déduire le diamètre des particules correspondant au prélèvement effectué ; les prélèvements sont recueillis dans des capsules, séchés à l'étuve et pesés.

Les prises sont effectuées dans un temps de 8 jours, le diamètre minimal des particules est de 0,055 µ. On obtient ainsi 12 fractions cumulatives dans la fraction argileuse fine et ultrafine selon le tableau suivant établi pour une immersion moyenne du capillaire de prélèvement de 52 mm.

113 - Granulométrie de la fraction sableuse.

La fraction "grossière" supérieure à 35 μ est tamisée à sec sous une série de tamis AFNOR dont les mailles correspondent aux diamètres suivants : 50 μ - 63 - 80 - 100 - 125 - 160 - 200 - 250 - 315 - 400 - 500 - 630 - 800 - 1.000 - 1.125 - 1.600 - 2.000 μ. La fraction sableuse ou limoneuse ayant franchi un tamis est analysée sur le tamis immédiatement inférieur, jusqu'à l'obtention d'une classe granulométrique 50 - 35 μ. Le temps de tamisage mécanique est maintenu rigoureusement constant : 10 minutes.

Les résidus obtenus sur chaque tamis sont recueillis dans des capsules de porcelaine préalablement lavées ; ils sont pesés, et les poids bruts transformés en pourcentage du sédiment total.

12 - REPRESENTATION GRAPHIQUE DES RESULTATS.

L'exploitation de toutes ces données peut se faire d'une grande variété de façon. Nous ne les décrirons pas toutes car elles ne trouvent pas toujours dans les sols ferrallitiques une application et, n'amènent pas à des conclusions caractéristiques du type de sol étudié. Nous nous sommes maintenus ici au tracé des courbes cumulatives semi-logarithmiques, des courbes de fréquence, et des histogramme de fréquence.

121 - Les courbes granulométriques cumulatives.

Elles sont construites directement à partir des données de la séparation granulométrique à la pipette, et des résultats pondéraux des tamisages à sec.

On porte en abcisse sur une échelle logarithmique, les valeurs des tailles des particules et en ordonnée sur une échelle arithmétique les pourcentages cumulatifs. En se rapportant au poids

total du sédiment analysé (50 grammes) lui-même ramené à 100 %, les pourcentages pondéraux cumulatifs correspondent au pourcentage représenté par la somme des poids des fractions des tailles inférieures ou égales au point considéré sur la courbe.

En effectuant le calcul analogue pour la fraction fine (en tenant compte de la concentration d'argile dans les allonges), on obtient un ensemble de courbes cumulatives figurant la granulométrie d'un profil pédologique.

L'analyse de ces courbes : forme de la courbe, points d'inflexion, pente, autres valeurs calculées à partir de leur tracé, amène à déterminer les caractéristiques d'un sédiment. Nous nous sommes contentés ici d'envisager les fractiles, et d'évaluer la pente de la courbe dans une optique pédologique, sans aller jusqu'à déterminer d'autres facteurs proprement sédimentologiques tels que l'indice de Kaumbein, le Sorting Index de Trask, et l'indice d'hétérométrie de Cailleux.

Les fractiles constituent un indice numérique qui traduit les dimensions des particules en fonction d'une ordonnée déterminée : on parle ainsi du premier quartile dont l'ordonnée est 25 %, de médiane dont l'ordonnée est 50 %, de troisième quartile dont l'ordonnée est de 75 %, etc... Les fractiles permettent de définir le degré de finesse du sédiment, car on situe la position de la courbe cumulative semi-logarithmique par rapport à la taille des particules. Il est commode aussi d'utiliser les mêmes courbes logarithmiques pour déterminer d'une façon générale, le pourcentage (donc le poids) que représente l'ensemble des particules comprises entre deux limites 0 à 2 μ, 2 à 20 μ, 20 à 35 μ, etc... Le procédé de contrôle a été utilisé ici pour vérifier nos résultats obtenus par décantations successives exposés plus loin.

Dans les sols ferrallitiques étudiés la pente de la courbe sera variable suivant la profondeur de l'horizon envisagé et se traduira, ainsi que l'on verra dans les tracés donnés ci-après, par

différents paliers notamment au niveau des tailles granulométriques des limons fins et grossiers.

D'après A. RIVIERE, on caractérise une courbe granulométrique selon deux indices définis comme suit :

- si dM est le diamètre de la plus grande particule présente dans le sédiment, et dm celui de la plus petite particule, on écrit :

  $G = \frac{dM}{dm}$ G = rapport des diamètres extrêmes des particules.

  l'indice de classement est alors g = log G.

- C'est surtout l'indice d'évolution n de RIVIERE qui est utilisé pour la caractérisation des courbes granulométriques :

  il se déduit de la formule, $y = \int a x^{n} dx$. n étant une constante.

Suivant la valeur de l'indice n, on est amené à formuler des conclusions sur le mode de dépôt du sédiment, et à définir les indices granulométriques.

- si n = o : c'est le faciès linéaire - Les courbes granulométriques correspondantes en coordonnées arithmétiques sont de la forme $y = ax + \bar{b}$ - C'est le cas des sédiments éluviaux non évolués.

- si $o > n > -1$: c'est le faciès parabolique. Les courbes sont alors marquées par une forte concavité tournée vers le haut : c'est le cas de certains sédiments fluviatiles incomplètement évolués. Ce sera aussi dans la plupart des sols étudiés, la zone d'altération profonde (arène granitique). Ce peut-être enfin le cas de certains sédiments ayant subi des remaniements prolongés ayant amenés par lévigation la perte d'une part importante de la fraction fine.

- si n = - 1 : faciès logarithmique. Elles ne s'écartent pas beaucoup d'une droite, et correspondent à des sédiments fluviatiles

évolués, à des vases lagunaires etc... Nous les retrouverons dans les horizons superficiels des profils des sols ferrallitiques étudiés.

- si $-1 > n > -2$: <u>faciès hyperbolique</u>. Ces courbes traduisent la grande importance de la fraction fine et ultra-fine, due soit à une décantation, soit, comme c'est le cas ici, à une évolution très forte des sédiments. La fraction argileuse y est représentée largement : c'est une des caractéristiques de l'intensité de la ferrallitisation que nous retrouverons dans chacun des profils envisagés.

Il est bien évident que l'on trouvera pas une courbe granulométrique dont les différents indices (indice de classement et indice d'évolution) correspondront exactement aux données que l'on vient d'exposer. L'existence de nombreuses formes intermédiaires traduisent des étapes dans une évolution continue, et cela reste valable dans le cas des sols ferrallitiques, bien que ceux-ci soient parmi les plus évolués.

Enfin, chaque courbe granulométrique admettra, dans une portion donnée de son tracé (correspondant à deux tailles granulométriques), des faciès différents et passant par exemple des faciès hyperboliques dans la fraction inférieure à 35 μ au faciès parabolique dans la fraction la plus grossière. Le sédiment est alors composé de deux stockes de particules, et les courbes sont dites bimodales.

122 - <u>Les courbes granulométriques de fréquence - Les histogrammes de fréquence</u>.

A partir de courbes granulométriques semi-logarithmiques cumulatives, il est aisé de contruire les histogrammes de fréquence de la façon suivante :

On remplace l'échelle logarithmique des abcisses par une échelle arithmétique. En menant à partir de chaque unité de cette

échelle arithmétique les parallèles à l'axe des ordonnées, on obtient les points d'intersection a_1 et a_2 avec la courbe granulométrique cumulative. L'histogramme est alors construit en prenant comme ordonnée la valeur résultant de la différence des ordonnées $a_2 - a_1$ -.

La courbe granulométrique de fréquence est alors tracée en peignant les points situés en ordonnée $a_2 - a_1$ et en abcisse le milieu de la largeur du rectangle ainsi obtenu. Les histogrammes de fréquence et les courbes granulométriques correspondantes sont évidemment complémentaires et traduisent clairement et simplement la répartition des différentes classes granulométriques et aussi leur pourcentage.

13 - LA METHODE PAR DECANTATIONS SUCCESSIVES.

Un des buts recherchés dans cette étude sur la répartition et la localisation des éléments traces dans les sols ferrallitiques était d'obtenir un fractionnement granulométrique dont les tailles extrêmes constituent des limites bien définies :

- pour les diamètres des particules supérieurs à 35 μ, la solution est immédiate, et l'obtention de ces classes granulométriques se fait aisément par tamisage à sec.
- pour les diamètres des particules inférieurs à 35 μ, le problème restait entier, car la dimension de la maille des tamis disponibles dans le commerce est supérieure à 35 u.

Nous avons dû procéder par décantations successives, en prenant soin de ne pas contaminer le sédiment mis en suspension, par l'emploi de réactif purifié (ammoniaque).

Les sédiments fins, tamisés sur crible de maille 35 μ, sont recueillis dans des allonges après avoir été traités comme il a été exposé précédemment (lavage, centrifugation, défloculation, etc...). On commence par épuiser le sédiment total (0 à 35 μ) de la fraction

inférieure à 2 μ, par siphonages successifs effectués à 10 cm suivant le tableau ci-dessous (par exemple à 20° C, le temps de chute d'une particule de diamètre 2 μ est égal à 8 heures). En effectuant un siphonage et un retournement matin et soir pendant plusieurs jours, on parvient à isoler la fraction argileuse (le nombre d'opération à effectuer dépend bien entendu du pourcentage de la fraction fine envisagée dans le sédiment total).

Après épuisement des particules inférieures ou égales à 2 μ, on procède de la même façon pour isoler la fraction granulométrique 2 à 20 μ (par exemple à 20° C, le temps de chute d'une particule de diamètre 20 μ est de 4 mn 48 s.). Cette séparation est évidemment plus rapide que la précédente, étant donné la fréquence possible des prélèvements.

La fraction sédimentaire restant au fond de l'allonge constitue alors la fraction 20 à 35 μ (limon ou silt).

- Remarques :

Il apparaît qu'une telle méthode de fractionnement est longue et fastidieuse, tant par le nombre des manipulations que par l'importance du matériel nécessaire (batteries d'allonges et de siphons, eau bipermutée, etc...). Elle présente d'autre part, un certain nombre d'inconvénients que nous avons pu dénombrer :

- comme pour la méthode granulométrique cumulative, cette séparation par décantations successives est basée sur la Loi de Stokes qui s'applique à des corps sphériques, ce qui n'est pas le cas ici. Nous obtenons ici non pas des tailles réelles, mais des valeurs appellées "tailles équivalentes" basées d'ailleurs sur une vitesse de chute réelle.

- les diamètres limites (2, 20 à 35 μ) ne sont évidemment pas rigoureusement exacts d'une part à cause de la non-sphéricité des particules, d'autre part, par suite de "l'usure" que peut accuser une particule par suite du nombre des retournements de l'allonge au cours de l'extraction, des variations dûs à des facteurs externes (température, etc...).

Toutefois, nous retiendrons la simplicité de la méthode et le peu d'attention qu'elle demande. Quant aux facteurs d'erreur, il semble qu'ils aient une importance relative faible étant donné la différence assez grande des tailles limites adoptées. Enfin, il n'existait guère d'autres moyens permettant d'isoler les classes granulométriques, à moins de faire appel à un matériel coûteux et jusqu'alors non confirmé.

CONCLUSIONS SUR LES ANALYSES GRANULOMETRIQUES.

Les fractionnements granulométriques ont été menés essentiellement dans l'optique de ce travail :

- par l'établissement des courbes granulométriques sur l'ensemble des horizons des sols ferrallitiques étudiés afin de dégager les conséquences de la ferrallitisation et de son intensité dans ce domaine.
- par l'isolement de 12 fractions cumulatives (35 μ à 0,05 μ) de la fraction fine, sur lesquelles ont été effectués systématiquement une détermination et un dosage des éléments traces.
- par la division de cette même fraction fine en trois classes comprises entre deux diamètres de particules bien définis cet ensemble de classes granulométriques a été l'objet d'analyses des éléments traces des éléments majeurs, et détermination de minéraux argileux.

Il est évident qu'une étude granulométrique plus approfondie aurait peu apporter d'autres éléments, notamment en ce qui concerne la fraction supérieure à 35 μ, et l'étude des sables. Mais, le matériel étudié étant très évolué, il a semblé plus significatif et plus probant d'approfondir le domaine de la fraction fine et ultra-fine, tant du point de vue granulométrique, que chimique et minéralogique.

E C H A N T I L L O N

Tamisage à 2 mm Séché à l'étuve

Pesée, 50 grammes

↓

Destruction des humates et de la matière organique par H_2O_2 (40 volumes)

↓

Centrifugation (10 mn à 4.000 tours/mn) et lavages successifs

jusqu'à défloculation partielle et élimination des chlorures (essai à Ag NO_3 1/10)

↓

Dispersion dans 500 cl eau bipermutée

et addition de 20 cl d'ammoniaque (défloculant)

↓

Agitation mécanique (16 heures)

↓

Tamisage de la suspension sur tamis AFNOR de maille 35 µ

Résidu à 35 µ	Suspension à 35 µ
↓	↓
Séchage à l'étuve 100° C	Calcul de la concentration en fraction fine (8 g/500 cl)
↓	↓
Pesée	Mise en allonge et prélèvements cumulatifs
↓	↓
Tamisage sur série de Tamis AFNOR	Séchage à l'étuve - Pesée

Etablissement des courbes granulométriques cumulatives

Organigramme de l'analyse granulométrique cumulative.

E C H A N T I L L O N

A partir de la courbe granulométrique cumulative évaluation du pourcentage pondéral des fractions 0 à 2 µ - 2 à 20 µ - 20 à 35 µ.

Tamisages à 2 mm - Pesée 100 à 200 grammes.

↓

Destruction des humates par H_2O_2 (40 volumes)

↓

Tamisage sur tamis AFNOR de maille 35 µ

↓

Mise en allonge de suspension 2 à 35 µ - Addition de 20 ml d'ammoniaque (défloculant)

↓

Retournements successifs et siphonage à 10 cm

Epuisement de la fraction 0 à 2 µ	Epuisement de la fraction 2 à 20 µ	Epuisement de la fraction 20 à 35 µ
↓	↓	↓
Séchage à l'étuve	Séchage à l'étuve	Séchage à l'étuve
↓	↓	↓
Fraction 0 à 2 µ	Fraction 2 à 20 µ	Fraction 20 à 35 µ

Organigramme du fractionnement par décantations successives.

CHAPITRE II

L'ETUDE CHIMIQUE DE LA FRACTION FINE DES SOLS

Dès que l'on aborde un problème géochimique, il convient de définir un certain nombre de termes, notamment ceux concernant la classification des éléments chimiques les uns par rapport aux autres. En général, c'est le caractère pondéral qui défini les limites entre éléments majeurs ou principaux dont les teneurs sont supérieures à 0,1 % (1.000 ppm), et éléments traces dont les teneurs sont inférieures à 1.000 ppm. Nous reviendrons dans la troisième partie de cette étude sur cette classification et sur la définition adoptée pour les éléments à l'état de traces, en s'attardant maintenant sur les éléments dits majeurs. Ceux-ci au nombre de 10 constituent près de 99 % de la composition de l'écorce terrestre, et accusent des importances très variables dans le cas qui nous préoccupe, c'est-à-dire celui des sols ferrallitiques.

Mais leur dosage et leur détermination est indispensable, et complémentaire à d'autres moyens d'étude; notamment minéralogiques, car comme a pu l'écrire ATAMAN (1964), "les éléments majeurs déterminent la chimie du milieu et les éléments à l'état de traces la subisse".

Ainsi avons-nous été amenés à étudier les différents éléments (O - Si - Al - Fe - Ca - Na - K - Mg - Ti - P) à l'aide des techniques en usage au laboratoire, c'est-à-dire essentiellement spectrophotométrique :

- le sodium et le potassium seront dosés par spectrophotométrie d'émission dans la flamme.
- c'est par spectrophotométrie d'absorption atomique que nous obtiendrons les teneurs en Aluminium, Fer, Calcium et Magnésium.

- le titane et le phosphore seront déterminés par l'auto-analyseur TECHNICON.

Pour chacune de ces techniques, après un rappel de notions théoriques propres à la spectrophotométrie, nous décrivons l'appareillage utilisé et les protocoles analytiques que nous avons adoptés (ceux-ci pour la facilité de l'exposé seront fréquemment groupés sous forme de tableaux).

La détermination des éléments majeurs a été menée sur l'ensemble des trois classes granulométriques obtenues par décantations successives :

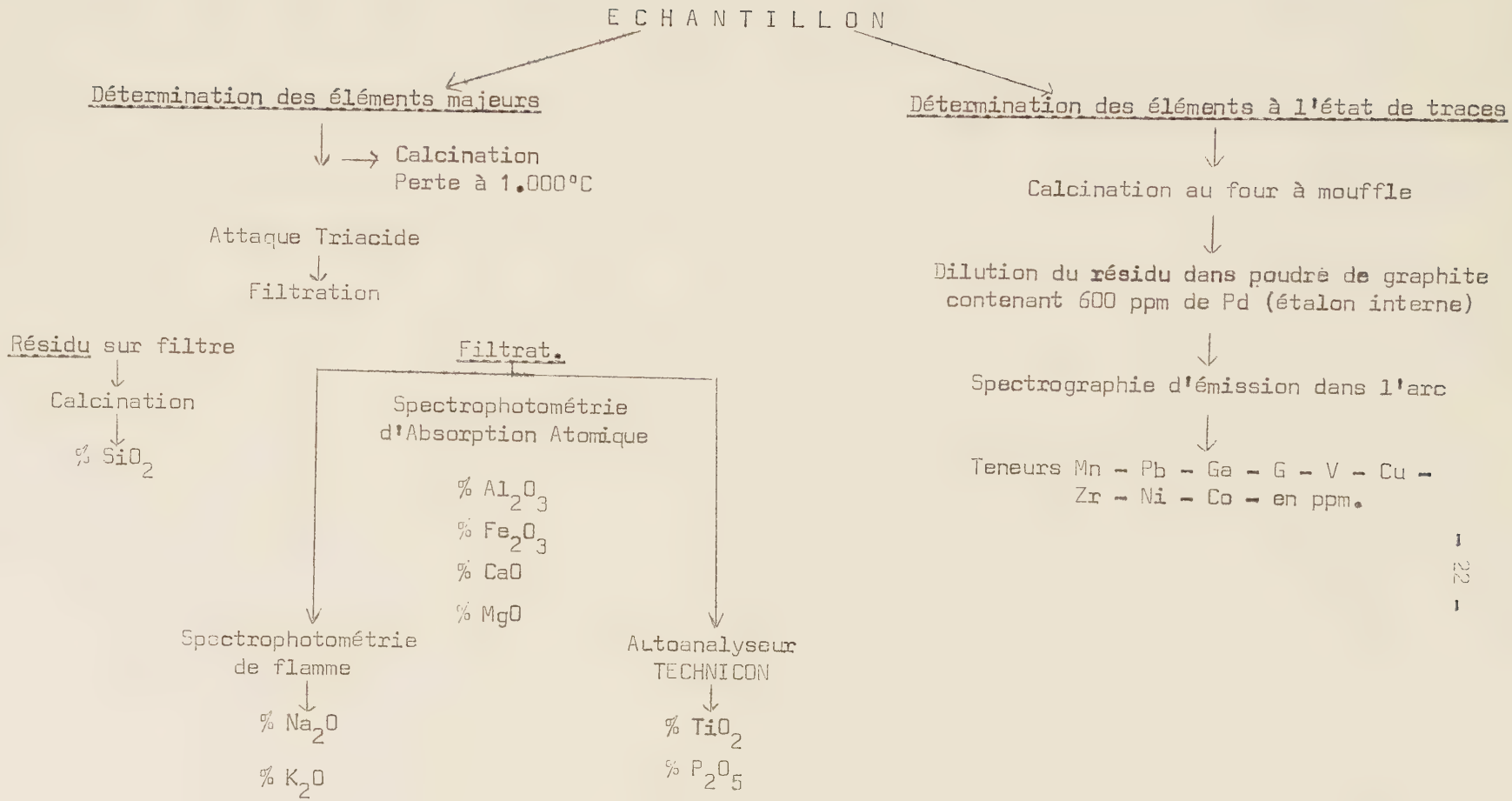
0 à 2 μ argiles,
2 à 20 μ limon fin,
20 à 35 μ limon grossier.

Dans les sols ferrallitiques, fortement évolués, l'intérêt sera surtout basé sur l'établissement et l'étude des rapports moléculaires caractéristiques SiO_2 / Al_2O_3 et SiO_2 / $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Les teneurs en bases sont faibles, ainsi que les pourcentages en titane et phosphore. Le titane, dans les fractions granulométriques grossières, peut-être assimilé à un élément trace, comme nous le verrons plus loin.

L'ensemble de ces méthodes nécessite la mise en solution préalable de l'échantillon. C'est donc par rappeler brièvement celle-ci que nous commencerons le premier paragraphe de cette étude des éléments majeurs.

211 - La mise en solution par attaque triacide. Détermination du SiO_2.

L'attaque aux trois acides (SO_4H_2, ClH, NO_3H) est particulièrement convenable pour la mise en solution du matériel ferrallitique. Cette méthode inventée par HARRISON pour l'étude des "latérites" a un domaine d'application qui est essentiellement les sols des régions tropicales : sols à évolution très poussée, c'est-à-dire absence de minéraux primaires, excepté le quartz, et abondance de minéraux secondaires de néoformation (minéraux argileux, hydroxydes, silicates hydratés).



Organigramme général des déterminations chimiques.

Le matériel étudié ici correspondait exactement à ces définitions, c'est pourquoi il ne nous a pas semblé utile d'utiliser d'autres attaques plus puissantes (par l'acide fluorhydrique, ou même fusion alcaline).

Les limites d'utilisation de l'attaque triacide étant ainsi définies, celle-ci a été menée de la façon suivante :

211.1 - Préparation de l'échantillon :

Peser la quantité voulue de sédiment pour avoir 1 g de celui-ci séché à 105 ° C, l'introduire dans un bécher de 250 ml.

211.2 - Préparation du réactif :

Mélanger : 2 parties de SO_4H2, d = 1,84 pur P.A.
3 parties de NO_3H, d = 1,40 pur P.A.
Laisser refroidir.

211.3 - Première attaque :

Introduire dans le bécher 25 ml du mélange sulfonitrique froid par petites quantités en agitant afin d'obtenir un mélange homogène. Placer sur plaque chauffante tiède. Ajouter 25 ml d'HCl pur P.A., d = 1,19.

Après avoir couvert d'un verre de montre, augmenter peu à peu la température de la plaque chauffante.

A la fin du dégagement des vapeurs rutilantes, enlever et rincer le verre de montre. Augmenter l'allure de chauffe de la plaque et venir à sec (fin du dégagement des vapeurs blanches de SO_3). Maintenir à cette température pendant une heure et laisser refroidir.

211.4 - Deuxième attaque :

Sur plaque chauffante tiède, faire digérer le résidu de la première attaque par 25 ml d'HCl concentré, en couvrant les béchers d'un verre de montre.

Ajouter ensuite 25 ml de mélange sulfonitrique et amener à sec comme lors de la première attaque. Laisser refroidir.

Pour procéder au filtrage de traces du silice en pseudo-solution, ajouter un pincée de nitrate d'ammonium et quelques ml d'acide nitrique (méthode de VAN TONGEREN). Couvrir d'un verre de montre et laisser digérer doucement. Amener lentement à sec, et maintenir la plaque chauffante à 100-110° pendant une heure.

211.5 - Reprise et filtration :

Après refroidissement des béchers, ajouter 5 ml d'HCl concentré et faire digérer sur plaque chauffante tiède. Ajouter 50 ml d'eau bipermutée et chauffer doucement, jusqu'à dissolution totale des sulfates de Fe et Al.

Laisser refroidir et filtrer sur filtre sans cendres. Recueillir directement le filtrat dans la fiole jauger de 250 ml. Laver le filtre avec de l'acide chlorhydrique à 10 % à chaud (jusqu'à disparition des taches jaunes de Fe_2Cl_6 sur le filtre) puis avec de l'acide chlorhydrique à 10 % à froid. Laisser refroidir le filtrat et jauger exactement à 250 ml.

211.6 - Détermination pondérale de la silice :

Laisser sécher le filtre et l'introduire dans un creuset en porcelaine. Porter celui-ci dans un four à mouffle

et laisser calciner à 1.000° pendant environ 2 heures. On obtient ainsi le poids total de silice dont on déduit aisément le pourcentage par rapport au sédiment initial.

Le filtrat ajusté à 250 ml pour 1 g de sédiment est :

- soit directement utilisé tel quel, ou dilué si les concentrations obtenues se situent en dehors d'une gamme d'étalons préalablement choisis (c'est le cas de la spectrophotométrie de flamme).

- soit dilué avec un correcteur d'interaction (c'est le cas de la spectrophotométrie d'absorption atomique).

212 - La spectrophotométrie de flamme : dosage Na^+ K^+.

Appliquée à la détermination et aux dosages de majeurs, la spectrophotométrie de flamme apporte suffisamment de sensibilité pour l'obtention d'une mesure exploitable.

La source d'excitation des atomes contenus dans la solution est constituée par une flamme, source d'excitation purement thermique, qui offre, suivant sa nature, des températures de 1.500° à 3.000°. L'énergie d'excitation des flammes est relativement faible, mais les éléments à faible potentiel d'excitation, tels que les alcalins (Ca, Na, K, Mg) et les alcalino-ferreux (Sr, Ba, Li, Cs, Rb) y sont excités de façon intense.

Nous décrivons rapidement l'appareillage utilisé en représentant les différents éléments sous forme de schéma, puis nous préciserons le mode opératoire adopté, avant de conclure sur les résultats obtenus.

212.1 - L'appareillage :

La méthode utilisée ici comporte dans son application pratique trois éléments essentiels :

- l'ensemble flamme-pulvérisateur,
- le spectrographe analyseur,
- l'appareil enregistreur.

L'ensemble flamme-pulvérisateur :

La flamme employée pour le dosage des alcalins (potassium et sodium) est la flamme air-acétylène : elle est facile à obtenir, stable, maniable et suffisamment sensible (température maximale 2.325°). L'air y joue le rôle de carburant, l'acétylène est le combustible.

Un pulvérisateur, fonctionnant avec le carburant, vaporise la solution analysée en brouillard. Le brouillard est introduit dans la flamme à l'intérieur du brûleur.

Le rayonnement émis par les atomes excités dans le brûleur est analysé par un spectrographe HILGER médium (à prisme de quartz de dispersion moyenne : 220 à 700 mμ sur 20 cm). Ce spectrographe peut-être équipé soit d'un chassis supportant une plaque photographique, soit d'un récepteur photocellulaire à photomultiplicateur d'électrons, ce qui est le cas ici. Un galvanomètre lié à un appareil enregistreur sur papier (suiveur de spot de type SEFRAM) donnera une déviation dont l'élongation sera proportionnelle à la concentration de l'élément dosé. Ajoutons enfin que la distribution des échantillons est assurée par un distributeur automatique qui assure la régularité du temps de vaporisation.

212.2 - Mode opératoire :

Préparation de solutions étalons :

Comme nous le verrons, les teneurs en alcalins dans les sols ferrallitiques sont faibles. Il convient dès lors, d'utiliser

une gamme de solutions étalons situées dans les limites suivantes : 0 à 500 µg/ml de sodium ou potassium soit les solutions suivantes : 0 µg/ml, 10 µg/ml, 20 µg/ml, 50 µg/ml, 100 µg/ml, 200 µg/ml, 500 µg/ml.

Pour les fractions 0 à 2 µ, dont les teneurs en alcalins sont très faibles, il suffira de régler l'élongation maximale du galvanomètre avec l'étalon 50 µg/ml. Pour les fractions plus grossières, il sera parfois nécessaire de le faire avec la solution étalon contenant 500 µg/ml de sodium ou potassium. Il est évident que pour chaque gamme d'étalonnage utilisée, le tracé d'une nouvelle courbe d'étalonnage est nécessaire.

Précisons enfin que les solutions-mères sont préparées à partir du chlorure de sodium pour le sodium, soit 25,413 g de ClNa dilué dans 1 litre d'eau bipermutée pour obtenir une solution à 10 g/litre de sodium, et chlorure de potassium pour le potassium, soit 19,0664 g de ClK dilué dans 1 litre d'eau bipermutée pour obtenir une solution à 10 g/litre de potassium.

Conditions d'excitation :

Elles sont résumées dans le tableau suivant :

Temps de vaporisation : 20 s dans la solution d'étalon.
20 s de rincage à l'eau bipermutée.

Flamme : air-acétylène,

Spectrographe : pente d'entrée : 50 µ (pour le sodium),
pente de sortie : 40 µ (pour le sodium).

Longueurs d'onde utilisées : Sodium 589,2 mµ (sensibilité 0,1 µg/ml).
Potassium 768 mµ (sensibilité 0,4 µg/ml).

Gamme des concentrations utiles :

Sodium pour la fraction 0 à 2 µ, 0 à 50 µg/ml,
" les fractions 2-20 µ et 20-35 µ, 0 à 200 µg/ml,
Potassium " la fraction 0 à 2 µ, 0 à 50 µg/ml,
" les fractions 2-20 µ et 20-35 µ, 0 à 300 µg/ml.

Manipulation :

On dispose sur le plateau distributeur une gamme d'étalons couvrant approximativement les teneurs que l'on trouve dans les solutions d'attaque.

Le réglage de la déviation maximum des suiveurs de spot SEFRAM est fait par le pesage de la solution-étalon la plus concentrée, suivie de la gamme d'étalonnage en valeurs décroissantes. Il est souvent nécessaire de stabiliser l'ensemble de l'appareillage, et de pulvériser dans la flamme à 2 ou 3 reprises la gamme totale des étalons afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure effectuée.

Les solutions inconnues sont alors placées sur le plateau distributeur, on s'assure toutefois de pulvériser tous les 5 ou 6 solutions, un ou deux étalons. Ce grand nombre de mesures des étalons permet de fixer la courbe d'étalonnage et de la corriger au besoin.

La souplesse et les facilités de maniement de la méthode permettent de tracer même plusieurs courbes d'étalonnage si les écarts des teneurs sont trop importants dans les différents cas.

Résultats-courbes d'étalonnages :

On porte en abcisse des concentrations en ug/ml de l'élément et en ordonnées les déviations de l'échelle galvanométrique données par le suiveur de spot.

212.3 - Résultats et discussion :

Des méthodes physico-chimiques d'analyses par voie spectrophotométrique par émission ou absorption, la spectrophotométrie de flamme est celle qui donne les meilleurs résultats pour ce qui est du sodium et du potassium. Cette méthode se prête facilement aux analyses de routine en grande série, grâce à sa souplesse d'adaptation aux différents milieux, et aux différentes concentrations, sa maniabilité et sa simplicité d'exécution.

Toutefois, on en découvre aisément les limites : déterminations sûres et reproductibles seulement possibles sur les alcalins, manque de sensibilité dans les faibles concentrations, interférences d'un élément sur un autre, nécessité de travailler dans un milieu convenable et identique (par exemple, milieu acide chlorhydrique à 1 %) etc...

Théoriquement, la spectrophotométrie de flamme permet le dosage d'une grande gamme d'éléments. Elle est peu à peu supplantée, excepté pour le sodium et le potassium, par la spectrophotométrie d'absorption atomique technique plus récente, en pleine évolution et que nous avons adoptée pour le dosage de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium.

C'est cette méthode que nous allons maintenant envisager.

213 - La spectrophotométrie d'absorption atomique.

La recherche et le dosage des éléments majeurs (aluminium, fer, calcium, magnésium) ont été menés par spectrophotométrie d'absorption atomique. Cette méthode que nous allons décrire brièvement fait l'objet de grands développements. Le dosage des éléments ci-dessus n'offre pas de difficultés particulières et est effectué

actuellement au laboratoire en analyse de routine, d'autres éléments notamment de nombreux éléments à l'état de trace (Zn, Cu, V, Si, ect...) sont également étudiés. En effet, la spectrophotométrie d'absorption atomique présente l'avantage sur la flamme d'une beaucoup plus grande sensibilité, et sur l'émission dans l'arc électrique, d'une précision et d'une reproductibilité plus sûres. Toutefois, il convient de mettre en solution l'échantillon analysé (ce que l'on ne fait pas dans l'arc), et de tenir compte des interactions possibles des éléments les uns sur les autres (ce qui a moins d'importance dans la flamme). Enfin, alors qu'en spectrographie d'arc, on peut doser quantitativement une vingtaine d'éléments simultanément sur une plaque photographique, on est contraint ici en absorption atomique, de faire les déterminations comme dans la flamme, élément par élément.

Comparer les méthodes d'analyses entre elles ne peut guère apporter de conclusion : il convient seulement de souligner leur complémentarité, et d'une façon générale, chacune trouvera son application suivant la nature de l'échantillon, le milieu naturel, le but à atteindre, les éléments à doser, la matrice des éléments majeurs, le mode d'excitation, la concentration, etc...

213.1 - Principes généraux :

KIRCHHOFF à résumé les phénomènes d'absorption atomique par la règle suivante :

" Tout corps chimique est susceptible d'absorber les " radiations spectrales qu'il peut émettre dans des conditions " déterminées ".

2131.1 - Rappels théoriques :

Lorsqu'un électron se trouvant à un niveau d'énergie W_1 (correspondant à son orbite stationnaire n_1) reçoit

un rayonnement comprenant des radiations de fréquence ν , il peut absorber un quantum $h\nu$ de l'énergie transportée par ces radiations et passer ainsi à l'état d'énergie W_2 défini par :

$$W_2 = W_1 + h\nu .$$

Ainsi les seules raies qui peuvent être absorbées par des atomes neutres sont celles qui, dans le processus d'émission, aboutissent au niveau d'énergie le plus bas (raies de résonance). Ainsi lorsqu'une radiation spectrale de fréquence donnée traverse une enceinte d'atomes, les phénomènes classiques de résonance s'accompagnent d'une absorption de la radiation incidente dont on observe une diminution de l'intensité : les atomes présentent en effet, un spectre d'absorption à leurs fréquences de résonance, tout à fait comparables aux bandes d'absorption caractéristiques des molécules traversées par un flux lumineux approprié.

On définit comme en spectrophotomètrie d'absorption moléculaire, pour un atome donné, un coefficient d'absorption atomique K à partir de la relation :

$$I = I_o \exp. (-KLC)$$

$$\text{ou } \mathrm{Log} \frac{I_o}{I} = KLC.$$

I_o est là intensité de la radiation monochromatique incidente ayant même fréquence que la raie d'absorption mesurée.
I intensité de cette radiation après traversée de l'enceinte d'atomes de concentration C et d'épaisseur L.
K coefficient d'absorption atomique.

Si l'on introduit par pulvérisation dans une flamme de température fixe une solution d'un sel métallique donné, il se produit un équilibre entre : le nombre d'atomes N_o restant à l'état fondamental d'énergie $E_o = 0$ responsable

de l'absorption atomique. Le nombre d'atomes N_j parvenus à l'état de première excitation $_j$ d'énergie E_j. Le nombre total d'atomes N dans la flamme sera donc la somme :

$$N = N_o + N_j.$$

Après ce rappel rapide des bases théoriques de la spectrophotométrie d'absorption atomique, nous allons décrire les différents éléments constituant l'ensemble de l'appareillage, avant d'exposer le problème des interactions et les conditions de travail que nous avons adoptées pour le dosage de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium.

2131.2 - Les Appareils :

Les appareils nécessaires à la mise en route de la spectrophotométrie d'absorption atomique sont les suivants :

- une source d'émission : émettant une radiation contenant la raie de résonance de l'élément dosé (lampe à cathode creuse le plus souvent).
- une source d'atomisation : atomiseur et brûleur.
- un appareil dispersif : pour isoler la raie de résonance (monochromateur à prisme ou à réseau).
- un détecteur de radiation : suivi d'un amplificateur. Ce détecteur est réglé sur la fréquence de la source d'émission de façon à n'enregistrer que le flux de la lampe à cathode creuse à l'exclusion des radiations émises par la flamme.
- un appareil de mesure (galvanomètre), détectant les variations d'énergie. Il est utile de joindre à cet ensemble :
- un distributeur automatique d'échantillons qui assure un temps de vaporisation constant dans la source d'atomisation.
- un enregistreur graphique remplaçant le galvanomètre de mesure permettant une exploitation plus aisée des résultats.

a) La source d'émission :

On utilise classiquement une lampe à cathode creuse émettant le spectre de l'élément à analyser. Le courant d'alimentation doit être déterminé pour obtenir la meilleure sensibilité possible (variable suivant les éléments).

Cette source d'émission se compose essentiellement :

- d'une enceinte contenant un gaz inerte (argon, néon etc...),
- d'une anode métallique,
- d'une cathode creuse en forme de cylindre disposée dans l'axe de la flamme.

En créant une différence de potentiel entre ces deux électrodes, une décharge se produit et se concentre à l'intérieur de la cathode. Les ions de gaz inerte en bombardant la cathode produisent une éjection des atomes du métal. Ceux-ci sont alors excités par collision avec les atomes du gaz et émettent alors un rayonnement spectral d'intensité connue.

Il y a lieu de "moduler" ce rayonnement afin que le détecteur de radiation, placé après la flamme, ne puisse recevoir que le "signal modulé" de la lampe seule, en annulant les phénomènes parasites dont les différentes flammes sont le siège. Cette modulation se fait soit mécaniquement (collimateur, obturateur tournant, etc...), soit électriquement (40 à 400 cycles/seconde).

b) La source d'atomisation :

La flamme a pour but en absorption atomique de dissocier les molécules et d'amener l'élément à son état atomique : une flamme air-acétylène convient donc pour la plupart des éléments (notamment le fer, le magnésium, le calcium).

Toutefois, il faut faire appel, pour dissocier des oxydes réfractaires, et atomiser certains sels métalliques, à des flammes de hautes températures et très réductrices, comme la flamme protoxyde d'azote-acétylène (c'est le cas pour l'aluminium).

Le rayon spectral va traverser la flamme, et il convient, pour obtenir une absorption significative que ce trajet soit suffisamment long d'où l'utilisation d'un brûleur laminaire. La solution à analyser est réduite en brouillard dans une chambre de vaporisation et introduite dans la flamme à un débit constant. Le temps de vaporisation est de 20 s. dans la solution et 20 s. dans l'eau bipermutée.

c) Appareil dispersif :

C'est un monochromateur qui permet, grâce à un prisme ou à un réseau, l'isolement des différentes longueurs d'onde du rayonnement après la traversée de la flamme.

d) Mesure des résultats :

Le détecteur (photomultiplicateur d'électron) convertit les variations d'énergie lumineuse en variations de courant électrique. Celui-ci est amplifié et repris par un galvanomètre ou un enregistreur graphique.

2131.3 - Le problème des interactions en absorption atomique :

Il y a lieu de parler brièvement, bien que ce ne soit pas notre propos, des interférences en absorption atomique, car elles constituent le principal inconvénient de la méthode : ce sont les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans la flamme et qui modifient l'absorbance de

l'élément dosé, soit par inhibition, soit par exhaltation. Ces interactions se manifestent de deux façons et ont deux origines : spectrales ou chimiques.

a) Les interactions d'ordre physique :

Elles sont dues essentiellement à la présence d'un élément ayant une raie voisine de la raie de résonance de l'élément à doser. On peut mentionner aussi le fond de flamme (absorption produite par la flamme avec l'eau de rinçage), et le fond continu (absorption d'autres éléments présents dans la solution). On remédie à ces interférences par un spectre de résonance intense et modulé, en réduisant l'ouverture de la fente, en adoptant un monochromateur à réseau, etc...

b) Les interactions d'ordre chimique :

Plus importantes et surtout plus délicates à réduire sont les interactions chimiques. Nous ne nous étendrons pas sur ce sujet qui fait actuellement l'objet de différentes études et, qui a une grande importance dans la détermination et le dosage des éléments à l'état de trace.

On réduit ces interactions chimiques de deux façons :

- en additionnant un mélange tampon,
- en choisissant une flamme plus chaude.

Prenons le cas du calcium : en présence de silicium ou d'aluminium, le calcium forme une combinaison stable réfractaire à la dissociation thermique. Le pourcentage d'atomes libres de calcium sera donc réduit dans la flamme et de ce fait l' bsorption moins grande. Pour corriger cette interaction du silicium et de l'aluminium sur le calcium, on utilise le lanthane qui est un élément dont la combinaison

avec l'élément interférant est plus stable qu'avec l'élément dosé : le silicate de lanthane, dans cet exemple précis, est plus stable que le silicate de calcium, et va se former en libérant ainsi le calcium. Le strontium aussi sera utilisé dans d'autres cas comme tampon spectral, stabilisant les équilibres thermo-chimiques dans les solutions d'analyse et d'étalonnage.

Enfin, on peut agir sur ces interactions chimiques par l'emploi de flammes plus chaudes. Ainsi la flamme protoxyde d'azote-acétylène convient parfaitement pour la détermination de l'aluminium dans les solutions étudiées ici : elle permet une atomisation sensible de l'aluminium grâce à sa haute température (3.000° environ).

213.2 - Mode opératoire :

Pour la clarté de l'exposé, nous avons résumé les différentes conditions analytiques dans les tableaux suivants :

- Aluminium.

  . Flamme : protoxyde d'azote-acétylène.
  . Etalonnage : solutions étalons de 0 à 500 µg/ml d'aluminium préparées par dilutions successives à partir d'une solution mère obtenue par attaque du métal en milieu HCl 5 %.
  . Concentrations utiles : 50 à 500 µg/ml en milieu HCl 5 %.
  . Dilution de la solution : 2 fois.
  . Tampon spectral : néant.
  . radiation analytique : 309,2 mµ.

- Fer.

  . Flamme : air-acétylène.
  . Etalonnage : 0 à 200 µg/ml de fer préparés par dilutions successives à partir d'une solution mère obtenue par attaque du métal en milieu HCl 1 %.

. Concentrations utiles : 10 à 50 µg/ml en milieu HCl 1 %.
. Dilution de la solution : 25 fois.
. Tampon spectral : chlorure de lanthane (de façon à obtenir 1 % de lanthane dans la solution analysée).
. Radiation analytique : 248,3 mµ.

- Calcium.

. Flamme : air-acétylène.
. Etalonnage : solutions étalons de 0 à 10 µg/ml de calcium préparées par dilutions successives à partir d'une solution mère obtenue par attaque de carbonate de calcium.
. Concentrations utiles : 2 à 20 µg/ml en milieu Hl 1 %.
. Dilution de la solution : 20 fois.
. Tampon spectral : chlorure de lanthane (avec 1 % de La).
. Radiation analytique : 422,7 mµ.

- Magnésium.

. Flamme : air-acétylène.
. Etalonnage : solutions étalons de 0 à 5 µg/ml de magnésium préparées par dilutions successives à partir d'une solution mère obtenue par attaque de magnésium métal (Hl 1 %).
. Concentrations utiles : 0,2 à 5 µg de calcium par ml.
. Dilution de la solution : 20 fois.
. Tampon spectral : chlorure de lanthane (avec 1 % de La.).
. Radiation analytique : 285,2 mµ.

CONCLUSION.

L'importance que revêt la détermination exacte des teneurs en sesquioxydes (Al_2O_3, Fe_2O_3) dans les sols ferrallitiques, demandait la mise en oeuvre d'une technique éprouvée couvrant une grande gamme de concentrations. La spectrophotométrie d'absorption atomique répond à ce besoin de précision, tout en conservant la souplesse d'utilisation que nous avons rencontrée avec

la spectrophotométrie de flamme. L'intensité de la ferrallitisation, comme nous le verrons dans la seconde partie de cette étude, sera définie, à côté de facteurs minéralogiques et pédologiques, par la valeur des rapports moléculaires SiO_2/Al_2O_3 et SiO_2/R_2O_3. Cette méthode, qui trouve chaque jour de nouvelles applications, notamment dans le dosage des éléments à l'état de trace, peut-être donc appliquée et adaptée à l'étude du matériel ferrallitique.

214 - L'autoanalyseur TECHNICON.

L'analyse totale des différents sédiments a été complétée par la détermination du titane et du phosphate à l'aide de l'autoanalyseur TECHNICON.

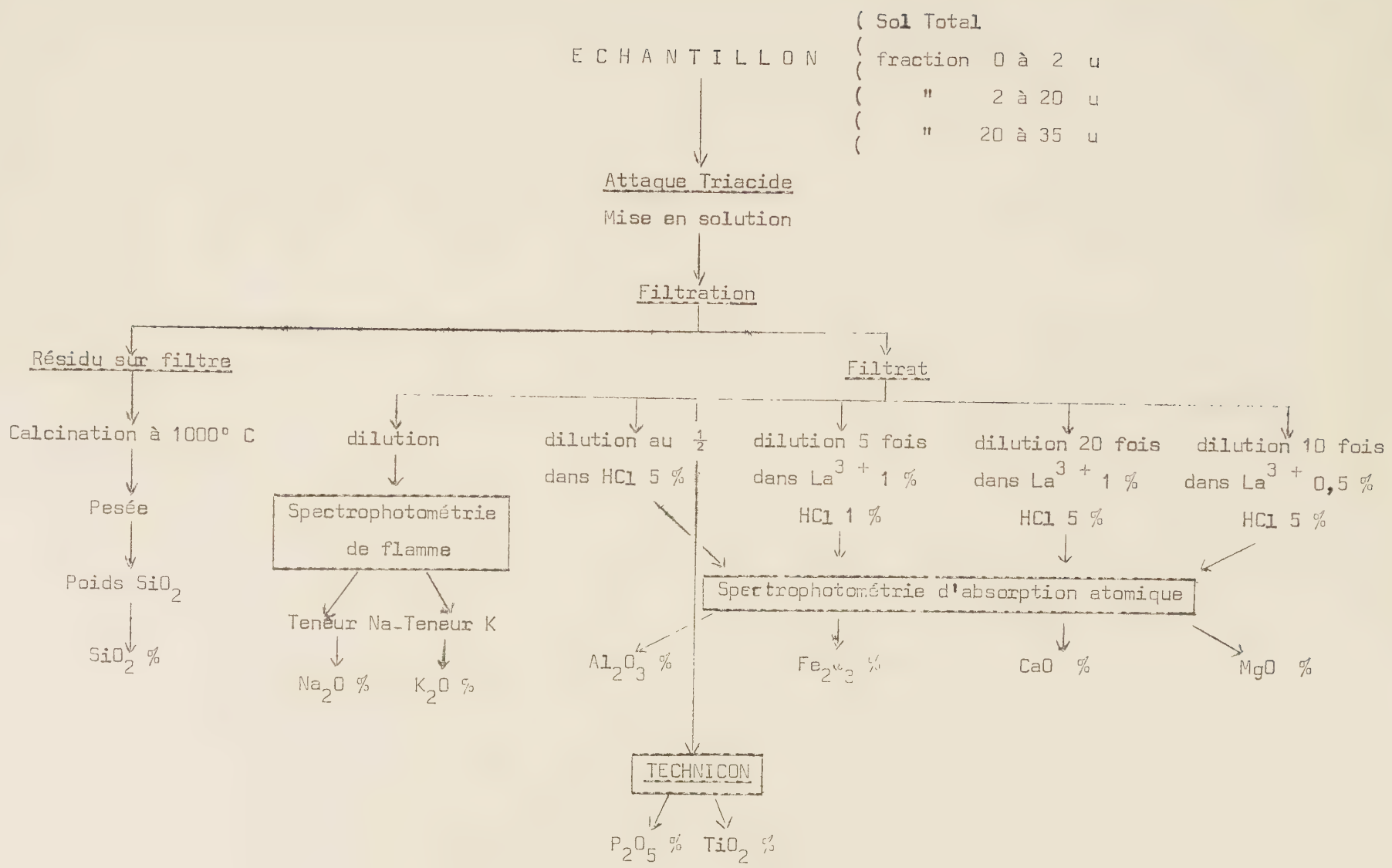
a) Nous ne nous attarderons pas sur cet appareil dont le principe est basé sur la colorimétrie. Il comprend essentiellement les éléments suivants :

- un distributeur automatique d'échantillons.
- une pompe proportionnante à travers laquelle tous les liquides du système (échantillon, réactifs, diluants, etc...) sont introduits simultanément et continuellement en proportions exactes.
- un colorimètre utilisant une seule source de lumière fournissant deux faisceaux : l'un d'eux traverse l'échantillon et se dirige vers une cellule photoélectrique de mesure ; l'autre est axé sur une cellule de référence identique. La différence des rapports des signaux électriques émis par les deux cellules est amplifiée et transmise à un enregistreur sur papier.

b) Résultats :

- Les teneurs en phosphore sont toujours très faibles, et la gamme de concentrations des étalons utilisés est : 10 µg/ml ; 7,5 ; 5 ; 2 ; 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25 µg/ml.
- Le titane peu atteindre des valeurs non négligeables, normales pour des sols ferrallitiques (sans toutefois aller jusqu'à des concentrations que l'on attendrait si le substratum des profils était constitué par une roche basique ou ultrabasique).

  La gamme de concentration est la suivante :
  50 µg/ml ; 30 ; 20 ; 10 ; 5 ; 2,5.


ECHANTILLON
(Sol Total
(fraction 0 à 2 u
(" 2 à 20 u
(" 20 à 35 u
Attaque Triacide
Mise en solution
Filtration
Résidu sur filtre
Filtrat
Calcination à 1000° C
Pesée
Poids SiO_2
SiO_2 %
dilution
Spectrophotométrie de flamme
Teneur Na
Teneur K
Na_2O %
K_2O %
dilution au ½ dans HCl 5 %
dilution 5 fois dans La^{3+} 1 % HCl 1 %
dilution 20 fois dans La^{3+} 1 % HCl 5 %
dilution 10 fois dans La^{3+} 0,5 % HCl 5 %
Spectrophotométrie d'absorption atomique
Al_2O_3 %
Fe_2O_3 %
CaO %
MgO %
TECHNICON
P_2O_5 %
TiO_2 %

221 - La spectrographie d'émission dans l'arc électrique.

221.1 - Rappel de notions théoriques :

D'après les travaux de BOHR, l'atome est formé d'un noyau autour duquel gravitent des électrons répartis sous différentes couches ou orbites ; les électrons périphériques d'un atome donné ne peuvent occuper qu'un nombre fini d'orbites, et à chacune de ces positions correspond, pour l'atome, une énergie déterminée.

Sous l'influence d'un apport d'énergie extérieur, l'électron passe de l'orbite normale à une orbite extérieure, tandis que son énergie varie de dW. L'atome est alors dans un état excité : son énergie est plus grande que celle qu'il possédait dans son état fondamental. Cet état excité n'est pas stable et l'électron va regagner son orbite initiale, plus proche du noyau. Le retour à l'état primitif s'accompagne de l'émission par l'atome de son énergie d'excitation sous forme de radiation électromagnétique selon les relations établies par PLANCK :

$$dW = h\nu_o$$

h = constante de PLANCK (= $6,55.10^{-27}$ erg/seconde),

ν_o = fréquence de la radiation dans le vide.

Ainsi, lorsque des électrons expulsés d'une orbite n_1 (caractérisé par une énergie W_1) pour atteindre des orbites n_2, n_3, n_4 etc... (d'énergie W_2, W_3, W_4 ...), reviennent sur leur orbite initiale n_1, l'énergie qu'ils libèrent se traduit par l'émission d'une série de raies spectrales. La fréquence de chacune de ces raies est donnée par l'expression :

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h}$$

Si l'apport d'énergie d'excitation dépasse une certaine valeur,

variable suivant les atomes, un électron périphérique peut être définitivement éjecté hors de l'atome, celui-ci est alors ionisé : le potentiel d'ionisation équivaut alors à l'énergie nécessaire pour ioniser un atome. Tout apport d'énergie supérieur au potentiel d'ionisation provoque le déplacement de nouveaux électrons en donnant le spectre de l'ion.

Il apparait dès lors que le choix de la source d'excitation soit primordial pour la production d'une raie spectrale : il convient que le "potentiel d'excitation" soit suffisant, c'est-à-dire, que l'énergie nécessaire pour qu'un atome émette une raie de fréquence :

$$\nu = (W_2 - W_1)\ h, \text{ soit suffisante.}$$

On utilise ainsi le plus couramment les sources d'excitation suivantes en spectrophotométrie :

- les flammes (comme nous l'avons vu en spectrophotométrie de flamme),
- l'étincelle électrique (faible intensité, forte différence de potentiel : 10.000 volts),
- l'arc anodique (forte intensité 10 à 20 A, faible différence de potentiel : 80 volts).

C'est cette dernière source d'excitation qui a été adoptée systématiquement pour la détermination des éléments à l'état de traces.

221.2 - <u>L'appareillage</u> :

L'ensemble de l'appareillage utilisé en spectrographie d'arc comprend essentiellement :

- une source électrique qui permet d'obtenir des différences des potentiels et des intensités de courant variables (suivant le mode d'excitation choisi).

- un statif SPEX utilisable en spectrographie d'arc, d'étincelle et admettant un grand nombre d'adaptations possibles (atmosphère contrôlée, étincelle sur solution etc...).
- un spectrographe HILGER de grande dispersion à prisme de quartz, dont le montage est de type Littrow. Un chassis placé à la sortie du spectrographe et contenant une plaque photographique d'émulsion convenable, enregistre la région du spectre, fourni par le prisme, des raies d'émission dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 2550 Å et 3850 Å.
- un spectrographe HUET réglé de façon à photographier la région du spectre comprenant les raies d'émission dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 3800 Å et 8000 Å (ce sont essentiellement les alcalins et alcalino-terreux).

L'ensemble de ces trois appareils (statif, et spectrographes) sont disposés de façon à enregistrer simultanément, à partir d'une seule excitation dans l'arc électrique, la région du spectre comprise entre 2550 Å et 8000 Å.

221.3 - Mode opératoire :

a) Obtention du spectre.

La méthode décrite ci-après a été systématiquement employée pour la détermination, dans chaque horizon, des éléments à l'état de trace dans les fractions suivantes :

- 12 prélèvements cumulatifs de la méthode de Rivière.
- fractions 0 - 2 μ, 2 - 20 μ, 20 - 35 μ.

Afin d'atténuer au maximum les facteurs d'erreur inhérents à la méthode, on s'est attaché à obtenir une reproductibilité valable en effectuant les manipulations toujours de la même façon, tant en ce qui concerne le passage des échantillons dans l'arc, le développement des plaques, leur lecture etc...

Dans cette optique, le mode opératoire adopté est le suivant :

- On calcine dans un four à mouffle à 750° les produits à analyser.
- On pèse 25 mg de ce résidu que l'on dilue dans 75 mg de graphite contenant 600 ppm de palladium, qui jouera le rôle d'étalon interne. Ce mélange s'effectue dans un mortier d'agate.
- Parallèlement, on établit de la même façon une série de mélanges étalons contenant :

3,16 - 10 - 31,6 - 100 - 316 - 1000 - 3160 ppm.

de chaque élément trace à doser.

Ces deux séries de mélanges effectuées avec soin, sont introduites dans les électrodes taillées dans des baguettes de graphite Carbone Lorraine (qualité 208). Les électrodes qui auront le rôle d'anode dans l'arc électrique ont les dimensions suivantes :

- Diamètre extérieur : 6,35 mm,
- Ø intérieur : 4 mm,
- Profondeur du cratère : 4,30 mm,
- Extrémité aplatie.

Le cratère de l'électrode est rempli avec une spatule sans trop tasser le mélange graphite et échantillon (afin d'éviter des projections lors de l'installation de l'arc entre les deux électrodes).

Les contre-électrodes (cathodes) sont constitués de baguettes de graphite Carbone Lorraine (qualité 208), taillées en pointe (cône de 60° avec plat).

Les conditions d'excitation sont résumées dans les tableaux suivants :

. Détermination des éléments dont les raies analytiques sont situées dans l'ultra-violet :

- Spectrographe : HILGER de type Littrow,
  Fente d'entrée : largeur 10 μ,
  hauteur 9 mm.
  Emploi du secteur à échelons.
- Temps de pose : 30 s, sans préflambage.
- Plaque photographique : Kodak spectrum analysis n° 1.
- Hauteur du spectre 9 mm (en déplaçant le chassis supportant la plaque photographique, on peut placer 9 spectres sur celle-ci soit 8 échantillons et un étalon).
- Eléments dosés : Pb, Mn, Ga, Cr, Mo, V, Cu, Zr, Ni, Co.

. Détermination des éléments dont les raies analytiques sont situées dans le rouge et l'infra-rouge :

- Spectrographe : HUET,
  Fente d'entrée : largeur 7 μ,
  hauteur 2 mm.
- Temps de pose 15 s, préflambage 5 s.
- Plaque photographique : Ilford long range spectrum.
- Eléments dosés : Cs, Ba, Li, Sr, Rb.

. Réglage du statif :

- distance entre les électrodes : 2 mm,
- intensité du courant : 15 A,
- différence du potentiel : 80 v.

Développement.

Les plaques sont stockées dans l'obscurité et développées simultanément par groupe de cinq dans un bain thermostaté contenant le révélateur :

- passage 3 mn dans révélateur D19 Kodak à 25°,
- rinçage à l'eau,
- trempage dans un bain d'arrêt pendant 10 s (acide acétique à 5 %),

- rinçage à l'eau,
- passage dans fixateur 15 à 20 mn.

Après avoir été fixées les plaques sont lavées avec soin dans l'eau bipermutée et séchées.

Repérage des raies analytiques.

A l'aide du comparateur du spectre, on repère sur les plaques par comparaison à une plaque de référence, les raies des différents éléments analysés. Les longueurs d'ondes des raies utilisées sont les suivantes (en Angströms) :

Mn	2576,12	(faibles concentrations)
Mn	2933,10	(fortes ")
Pb	2833,10	
Ga	2943,60	
Cr	3014,8	
Mo	3170,34	
V	3185,40	
Cu	3273,96	
Zr	3391,97	
Ni	3414,77	
Co	3453,51	
Sr	4607,33	
Ba	5535,55	
Li	6707,84	
Rb	7800,22	

Pd (Etalon interne) 3114,00.

Densitométrage des raies analytiques.

On mesure au densitomètre HILGER la densité optique de ces raies pour plusieurs échelons de l'élément et de l'étalon

interne, si l'on utilise le tracé classique des caractéristiques tels qu'il sera exposé plus loin. Pour ce travail, on a utilisé le calculateur Respektra qui permet de faire les calculs beaucoup plus rapidement, avec la mesure d'un seul échelon moyen de la raie de l'élément, et un seul échelon moyen de l'étalon interne.

222 - Les résultats.

222.1 - Application de la méthode :

Suivant le but à atteindre, la concentration de l'élément dans le sédiment, le degré d'exactitude des résultats, etc... on peut distinguer plusieurs applications :

- l'analyse qualitative :

Une identification des éléments par le spectre de leurs atomes neutres ou ionisés permettra de constater la présence ou l'absence de l'élément dans la substance étudiée : le tableau des fréquences (ou des longueurs d'onde) des raies du spectre d'un atome est une des caractéristique physique de cet atome. Cet examen rapide et immédiat du spectre ne peut donner qu'une idée de la composition en éléments à l'état de trace : en aucun cas on ne pourra en déduire une valeur numérique.

- l'analyse semi-quantitative :

L'intensité d'une raie donnée est fonction du nombre d'atomes soumis à l'excitation : si I est l'intensité de la raie sepctrale et N le nombre d'atomes qui entrent en jeu, il peut y avoir proportionnalité entre I et N, notamment dans le cas de très faibles concentrations ce qui est le cas des éléments traces. Ce qui se traduit par :

$$I = K.N \text{ (K est une constante).}$$

ou

$$\log I = \log K + \log N.$$

Pratiquement, on a la relation suivante :

$$I = KN^m$$

soit,

$$\log I = \log K + m \log N.$$

où K et m sont des constantes qui varient suivant différents facteurs : conditions d'excitation, réponse de la raie elle-même (donc de l'atome qui a été excité, etc...). D'une façon générale : $m \leqslant 1$.

L'analyse semi quantitative permettra de compléter la simple détermination qualitative des éléments à doser : la comparaison le plus souvent visuelle, des spectres des produits étudiés à ceux d'étalons synthétiques de concentration connue dilués dans une base d'éléments majeurs voisine de celle des échantillons amènera à établir une teneur approximative, par une appréciation numérique, qui figure certes, un ordre de grandeur, mais demeure suffisante : cette méthode trouve sa justification dans le grand nombre de resultats que l'on peut exploiter et surtout dans la rapidité de leur détermination.

- <u>l'analyse quantitative</u> :

Les erreurs les plus importantes que l'on introduit dans l'analyse spectrale sont dues à la source d'excitation. On doit, dans toute la mesure du possible utiliser des conditions d'excitation reproductibles : la nature et la qualité des électrodes sont controlées, ainsi que la tension, l'intensité du courant entres anode et cathode, etc... Pour remédier à ces facteurs d'erreurs, la technique analytique quantitative, qui a été utilisée constamment dans ce travail, est la méthode des étalons internes : elle est fondée sur la mesure comparative de deux raies spectrales, l'une appartenant à l'élément dosé, l'autre à un élément choisi spécialement, présent en quantité connue (ici le palladium à une teneur de 600 ppm).

Si C_x est la concentration de l'élément à doser X et C_e celle de l'étalon interne E et I_x et I_e les intensités d'une raie caractéristique de ces deux éléments on a :

$$C_x = C_e \times f \left(\frac{I_x}{I_e}\right)$$

Déterminer la concentration C_x revient donc à mesurer le rapport d'intensités de raies spectrales. On peut donc écrire, à la suite de ce que l'on a défini précédemment :

$$I_x = K_x \times C^m{}_X x \text{ (Elément à doser)}$$

$$I_E = K_E \times C_E^m e \text{ (Etalon interne)}$$

et,

$$\text{Log } \frac{I_x}{I_E} = f \left(\frac{C_X}{C_E}\right)$$

donc,

$$\text{Log } \frac{I_x}{I_E} = \text{Log } \frac{K_X}{K_E} + \frac{\text{Log } C^m{}_X x}{\text{og } C^m{}_E e}$$

$$= K - m_E . \text{ Log } C_E + m_X . \text{ Log } C_X$$

Si donc la concentration de l'étalon interne est connue et constante, l'équation de la courbe d'étalonnage s'écrira :

$$\text{Log } \frac{I_X}{I_E} = m_X . \text{ Log } C_X + C^{te}$$

<u>Détermination pratique du rapport d'intensité de deux raies - Utilisation du secteur à échelons</u> :

Pour obtenir des mesures densitométriques exploitables dans le tracé des courbes caractéristiques (PINTA 1962) de l'élément à doser X et de l'étalon interne E, on utilise un secteur tournant à échelons. Le dispositif placé devant la fente du spectrographe permet de faire varier les temps d'expositions :

$$t,\ t/_2,\ t/_4,\ t/_8,\ t/_{16},\ t/_{32},\ t/_{64}.$$

Ces temps d'exposition sont en progression géométrique de raison $\frac{1}{2}$, leurs logarithmes seront espacés régulièrement, étant en progression arithmétique. La différence des logarithmes de deux expositions voisines est égale à Log2 : le log de l'exposition varie de 0,3 d'un échelon au suivant. Si l'on pose : log des expositions = 0,1 = 1 cm, on peut porter sur un graphique en abcisses les échelons du secteur tous les 3 centimètres.

On détermine par lecture au densitomètre la densité optique $\log \frac{i_o}{i}$ d'une raie :

i_o - déviation galvanométrique donnée par le densitomètre quand le flux lumineux traverse une plage non impréssionnée de la plaque photographique : cette valeur est fixe et correspond à l'élongation maximale du galvanomètre (500 divisions).

i - déviation correspondant au passage du flux lumineux à travers un échelon de la raie d'un élément.

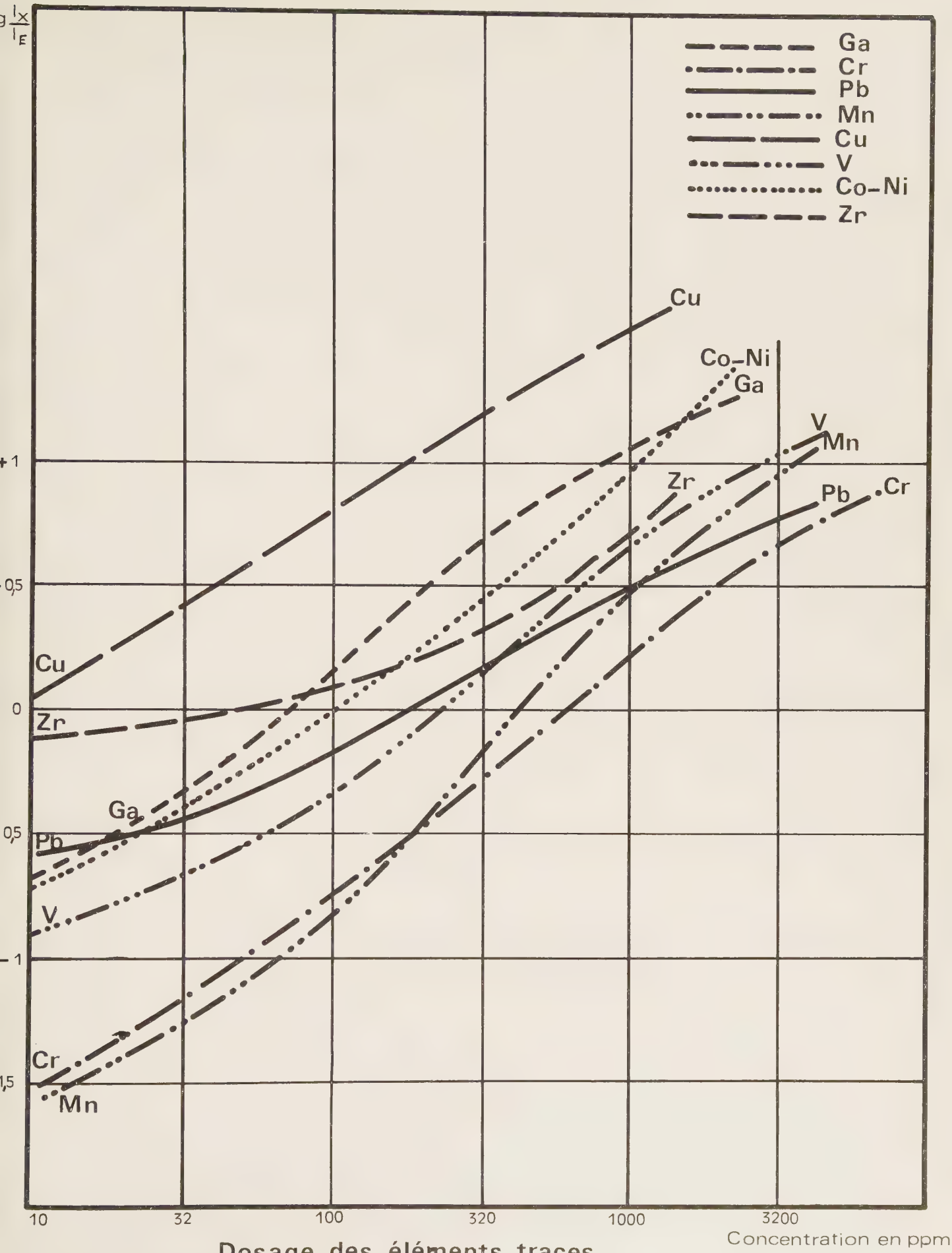
En ordonnées sur ce même graphique en portant les valeurs de $\log \frac{i_o}{i}$ on obtient ainsi deux courbes caractéristiques parallèles : l'une pour la raie de l'étalon interne, l'autre pour la raie de l'élément dosé.

L'intensité relative de chaque raie est déterminée par la position relative de chaque courbe caractéristique ainsi tracée. On peut repérer cette position sur un axe parallèle à l'axe des abcisses, à une ordonnée correspondant à une densité optique située dans la région rectiligne des caractéristiques. On peut écrire alors :

$$\text{Log} \frac{I_X}{I_E} = \log I_X - \log I_E = \overline{AC}$$

soit,

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \overline{AC}$$



Dosage des éléments traces
Courbes d'étalonnage

Par convention, on affecte une valeur logarithmique positive au segment $\overline{AC}$ si $I_X > I_E$, et négative si $I_X < I_E$.

Pour une simplification des calculs, SEIDEL remplace la densité optique log $^{i}o/i$ par l'expression log ($^{i}o/i$ - 1) qui transforme les courbes caractéristiques incurvées par des droites. Il suffit alors de substituer en ordonnées les densités Seidel aux densités optiques en portant directement les déviations du densitomètre sur une échelle graduée en densité Seidel.

On obtient ainsi pour chaque élément une valeur de Log ($^{i}o/i$ - 1), les mesures ayant été faites aussi pour les étalons :

10 - 31,6 - 100 - 316 - 1000 - 3160 ppm, il suffit de tracer les courbes d'étalonnages pour chaque élément étudié :

- en abcisses on porte les concentrations en ppm sur une échelle logarithmique,
- en ordonnées, sur une échelle arithmétique les valeurs de log ($^{i}o/i$ - 1) sont placées de part et d'autre d'une origine arbitraire située de façon à ce que les courbes d'étalonnages admettent une pente approximative de 45°.

Emploi du calculateur Respektra.

Pour une plus grande simplification des calculs et afin d'éviter de tracer systématiquement les différentes caractéristiques (celle de l'élément à doser, et celle de l'étalon interne qui est le palladium), nous avons largement utilisé le calculateur Respektra.

Nous ne décrirons pas ici cet appareil qui a de multiples possibilités (correction du fond spectral, correction des interférences des raies d'émission, etc...) et qui, par la même est d'une certaine complexité dans son utilisation. KAISER (1948), MOLINET (1964), CHAMBERLAIN (1962) ont largement décrit

et étudié la technologie de cet appareil, et nous renverrons le lecteur à ces articles spécialisés. Pour notre part, nous avons exploité la facilité que ce calculateur offrait par la détermination de Log $\left(\frac{io}{i} - 1\right)$ grâce :

- au tracé unique d'une seule caractéristique par élément à doser, caractéristique valable pour un groupe de 5 plaques développées en même temps dans un bain thermostaté. Cette caractéristique est tracée sur une planche à dessin à partir de valeurs densitométriques mesurées sur 4 ou 5 échelons d'un standart variable suivant l'élément.

- à la mesure d'un seul échelon moyen de l'étalon interne sur chaque spectre : soit en général le 4ème échelon pour une teneur de 600 ppm de palladium.

- à la mesure d'un seul échelon moyen de chaque élément sur chaque spectre : cet échelon est évidemment variable suivant la concentration de l'élément considéré dans le sédiment analysé.

Le report successif de ces deux valeurs sur la caractéristique déjà tracée, grâce à un curseur solidaire d'une règle graduée permet d'obtenir directement pour chaque élément la valeur de Log $\left(\frac{io}{i} - 1\right)$.

222.2 - <u>L'erreur dans l'analyse spectrographique</u> :

Comme toute méthode d'analyse, la spectrographie d'émission dans l'arc admet un certain nombre d'erreurs, dû à l'instabilité et à l'irrégularité de la source, l'hétérogénéité de l'échantillon, etc... On peut réduire ces facteurs en agissant directement soit sur le mode d'excitation lui-même (intensité du courant, temps de pose, etc...) soit sur l'échantillon et sa dilution dans le graphite.

Effet de matrice.

Les courbes d'étalonnages sont établies à partir d'étalons de concentration connues et bien déterminées. Ces étalons synthétiques sont constitués par une dilution intime de deux mélanges :

- le mélange de base A, essentiellement constitué par les éléments majeurs trouvés dans les sols ferrallitiques : SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.
- le mélange des éléments à l'état de trace B, qui est l'addition dans des proportions connues des différents oxydes des éléments étudiés.

La dilution de B dans A se fait de manière à ce que la concentration de chaque élément trace soit successivement : 1 % - 0,3160 % - 0,1000 % - 0,0316 % - 0,0100 ù - 0,0032 % - 0,0010 %. soit de 10.000 ppm à 10 ppm.

La concentration en éléments majeurs (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) peut faire varier la position relative des courbes d'étalonnages. La silice et l'alumine ont un "effet de matrice" assez faible, et les variations rencontrées dans les milieux étudiés ici n'ont pas grande conséquénce. Il n'en est pas de même pour Fe_2O_3 : le fer qui a un spectre comprenant des raies d'émission extrêmement nombreuses, et situées dans toutes les régions du spectre, agit directement sur les raies d'émission des autres éléments. Il est alors nécessaire de "tamponner" en ajoutant du fer sous forme d'oxyde, en tenant compte de la teneur rencontrée dans l'échantillon.

Les sols ferrallitiques admettant un pourcentage maximum de 40 % de fer = il suffit d'amener les échantillons et les étalons à cette même concentration en l'introduisant dans le graphite qui servira à la confection des électrodes suivant le tableau suivant :

Teneur en Fe_2O_3 dans le sédiment :	Graphite utilisé :
Fe_2O_3 35 %	Mélange graphite + 5 % Fe_2O_3
35 % Fe_2O_3 25 %	Mélange graphite + 15 % Fe_2O_3
25 % Fe_2O_3 15 %	Mélange graphite + 25 % Fe_2O_3
15 % Fe_2O_3 5 %	Mélange graphite + 35 % Fe_2O_3

Ainsi, en amenant tous les échantillons et les étalons correspondant à 40 % d'oxyde ferrique, on élimine "l'effet de matrice" qui se manifeste à ce moment de la même façon dans tous les spectres.

Il y aurait bien d'autres erreurs inhérentes à la spectroanalyse, nous citerons les précautions que nous avons prises :

- les courbes d'étalonnages de tous les éléments ont été tracées pour un groupe de cinq plaques photographiques développées simultanément.
- les sédiments appartenant à un même ensemble (classe granulométrique, profil, horizon, etc...) ont été analysés dans le même temps.
- enfin, après avoir défini et éprouvé la méthode décrite ci-dessus, nous nous sommes efforcés de la suivre fidèlement dans le but d'obtenir une bonne reproductibilité.

222.3 - Conclusions :

Nous avons vu se préciser peu à peu au cours de cet exposé les possibilités de l'analyse spectrographique, et nous en avons admis les limites. Comme nous le verrons, les teneurs que l'on rencontre généralement dans les sols, et plus précisément dans les sols ferrallitiques sont relativement élevées. Mais la limite de sensibilité inférieure de l'analyse spectrographique nous a fait éliminer certains éléments tels que le

bismuth, l'étain, le germanium, le molybdène etc... dont les teneurs faibles ou même très faibles ne présentaient de ce fait que peu d'intérêt et étaient difficilement interprétables. De même, en ce qui concerne les alcalino-terreux, que nous avons dosés semi-quantitativement, les résultats furent assez décevants, étant donné l'intense altération qui caractérise les sols ferrallitiques. Nous avons noté d'ailleurs la tendance de ces éléments à suivre le comportement des alcalins.

Ainsi nous nous sommes arrêtés aux éléments suivants : le manganèse (qui parfois atteint de fortes valeurs qui le classent alors largement dans les éléments majeurs), le plomb, le gallium, le chrome, le vanadium, le cuivre, le zirconium, le nickel et le cobalt. On peut aussi y joindre le titane qui a été dosé en tant qu'élément majeur et exprimé sous forme d'oxyde de titane (TiO_2).

CHAPITRE III

MINERALOGIE DU SEDIMENT

31 - LES ARGILES.

INTRODUCTION.

Il est hors de question de résumer ici les connaissances accumulées ces dernières décades sur les minéraux argileux tant au point géologique, minéralogique et cristallographique.

Sans entrer dans les détails que l'on peut aisément retrouver dans les ouvrages spécialisés (MILLOT, CAILLERE et HENIN, BROWN, PEDRO, etc...), il est bon de rappeler quelques notions élémentaires et de décrire succintement les minéraux argileux et les hydroxydes rencontrés dans les sols ferrallitiques que nous avons étudiés.

Par convention, les minéraux argileux sont inclus dans la classe granulométrique inférieures à 2 μ. Ce sont des cristaux de très petite taille dont les atomes sont disposés suivant des plans parallèles : ils ont une structure en feuillets, Ce sont des phyllosilicates. On a ainsi une trame d'atomes d'oxygène de gros diamètres, dans laquelle des cations tels que Si et Al sont enfermés. Par le jeu des mobilisations et si le volume laissé entre les ions d'oxygène le permet, d'autres cations comme Fe, Mg, Ca, K etc... peuvent entrer dans la structure et prendre la place de Si et Al.

Chaque phyllosilicate est constitué, du point de vue structural d'un empilement de deux ou trois couches qui peut être de 2 types :

- les couches tétraédriques (Te) constituées par des tétraèdres silicium oxygène. La base de tous ces tétraèdres est dans le même plan et leur sommet dans la même direction. Le centre des tétraèdres est occupé par un atome de silicium (qui peut être remplacé par un atome d'aluminium).
- les couches octaédriques (Oc), (ou couche d'hydrargillite) constituées par des atomes d'aluminium et des oxydes (OH). L'aluminium y est en position hexacoordonnée et peut être remplacé par le fer, magnésium, calcium, etc...

D'autres ions sont à même de compléter les couches et les relier entre elles. Les feuillets d'argile peuvent présenter un déficit de charge qui est alors comblé par des ions situés entre les feuillets ou des couches interfoliaires.

On peut distinguer en première approximation deux grandes catégories de minéraux argileux :

- les édifices simples constitués par l'empilement de,
  - 2 couches (Te Oc): 1 couche tétraèdrique + 1 couche octaédrique,
  - 3 couches (Te Oc te) : 1 couche tétraèdrique + 1 couche octaèdrique + 1 couche tétraèdrique.
- les édifices interstratifiés dûs à l'empilement de phyllosilicates de deux ou plusieurs variétés.

La limite entre ces deux catégories n'est pas simple et pas toujours bien définie. Ajoutons enfin que les minéraux argileux ont une capacité d'échange : les charges électriques libres peuvent être équilibrées par des ions échangeables.

Nous allons rappeler rapidement les grands caractères des principales familles de minéraux argileux, ainsi que ceux des hydroxydes qui jouent un rôle important dans les sols ferrallitiques.

311 - Les minéraux argileux.

311.1 - Groupe de la Kaolinite :

Ce sont des minéraux du type Te Oc : ils sont constitués par l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (encore appelée argile 1/1). L'ensemble de l'édifice est électriquement neutre et admet pour formule générale :

$$Si_2\ Al_2\ O_5\ (OH)_4.$$

La kaolinite (triclinique) qui peut fournir des minéraux argileux à 7 Å possède plusieurs variétés polymorphes : la dickite (monoclinique), la nacrite (pseudo-rhomboédrique), citons aussi les "fireclays" (BRINDLEY 1961) qui sont des kaolinites désordonnées. Celles-ci donnent des halloyisites par entrée de couches d'eau interfoliaires. L'expulsionde l'eau hors de ces couches donnent les métahalloyisites. Leur capacité d'échange est faible (10 - 12 mé pour 100 g de sol).

311.2 - Groupe des Illites :

L'illite est le type argileux des minéraux micacés. Ce sont essentiellement des minéraux à trois couches Te Oc Te (deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique), encore appelés argiles 2/1. Ce sont les ions potassium qui assurent l'équilibre de l'ensemble de l'édifice. Les illites admettent comme formule générale (voisine de celle de la muscovite) :

$$Si_3\ Al_2\ \underset{\underset{K}{|}}{Al}\ O_{10}\ (OH)_2.$$

D'autres substitutions que celles du potassium et du sodium peuvent se produire et l'aluminium peut être totalement ou en partie remplacé par le magnésium, le fer etc... Ajoutons que le nombre d'ions remplissant les positions octaédriques

permettent de définir des illites dioctaédriques et trioctaédriques. La capacité d'échange de l'illite est de 40 mé/100 g.

311.3 - Groupe de la montmorillonite :

Comme les illites, les minéraux argileux de la famille de la montmorillonite sont constitués de trois couches Te - Oc - Te, mais les remplacements des différents ions entre eux sont nombreux.

Dans la montmorillonite, une partie de l'aluminium est remplacée par le magnésium. Dans les montronites, le fer remplace l'aluminium. Dans les beideillites, une grande partie du silicium tétraédrique est remplacé par l'aluminium. Tous ces remplacements provoquent des déficits de charge qui sont compensés par de l'eau et des alcalins tels que sodium, potassium, calcium, magnésium. Celà explique aussi les variations d'écarts réticulaires dans les édifices montmorillonitiques, suivant la taille des cations qui s'y incluent, et le degré d'hydratation de ces argiles.

Suivant la nature des cations de remplacements et leur place dans les structures, on peut distinguer :

- les montmorillonites dioctaédriques,
- les montmorillonites trioctaédriques,

- les montmorillonites dioctaédriques :

Elles sont représentées par les formes beideillite-montmorillonite et beideillite-montronite.

La série beideillite-montmorillonite à pour formule (LUCAS 1962) :

$$\left(Al_{3,33}\ \begin{matrix} Mg_{0,67} \\ | \\ (Na_{0,67}) \end{matrix}\right) Si_8\ O_{20}\ (OH)_4$$

$$Al_4\ \left(Si_{7,33}\ \begin{matrix} Al_{0,67} \\ | \\ M^+_{0,67} \end{matrix}\right) O_{20}\ (OH)_4$$

montmorillonite
↓ ↑
beideillite

On voit que dans cette ensemble le passage entre ces deux formes minéralogiques se fait par une substitution d'une partie des silicium des tétraèdres par l'aluminium et d'une partie des aluminium des octaèdres par des atomes de magnésium.

La série beideillite-montronite, il y a substitution dans les couches octaédriques où l'aluminium peut remplacer le fer.

$Si_{7,33}\ Al_{0,67}\ O_{20}\ (OH)_4\ Al_4$ beideillite

$\downarrow \uparrow$

$Si_{7,33}\ Al_{0,67}\ O_{20}\ OH_4\ Fe_4$ montronite

- les montmorillonites trioctaédriques :

Elles sont représentées par la saponite (avec le magnésium) et l'hectorite (avec le lithium et le magnésium). La capacité d'échange des montmorillonites, qui sont très gonflantes, est de 120 mé/100 g environ.

311.4 - Groupe des chlorites :

Nous n'avons pratiquement pas rencontré de chlorite dans les sédiments que nous avons étudiés. Aussi, ne ferons-nous qu'un rapide rappel de leurs caractéristiques minéralogiques et chimiques : la formule générale des chlorites peut s'écrire ainsi :

$$Mg_{3-y}\ (Al, Fe)_y\ (Si_{4-x}\ Al_x)\ O_{10}\ OH_2$$
$$(Mg_{3-z}\ Al_z)\ (OH)_6$$

On connait de très nombreuse variétés de chlorites consitutées d'une succession de feuillets de type (Te - Oc - Te) : la couche interfoliaire est constituée de bructie ($Mg\ (OH)_2$).

311.5 - Groupe des vermiculites :

Ainsi que les chlorites, les vermiculites n'ont pas été rencontrées dans les échantillons analysés. Les feuillets de vermiculites sont constitués de trois couches (Te - Oc - Te). On connait des vermiculites dioctoédriques et trioctaédriques. Elles admettent comme formule générale :

$$(Fe\ Mg)_3\ (Si_{4-x}\ Al_x)\ O_{10}\ (OH)_2$$
$$\vdash$$
$$(Mg,\ Ca)_{\frac{x}{2}}$$

311.6 - Les minéraux interstratifiés :

J. LUCAS (1962) a montré que les minéraux interstratifiés par empilement de minéraux simples, ne sont pas dûs seulement à l'alternance de feuillets différents mais aussi à la différence que peuvent présenter les couches interfoliaires.

Si l'empilement des minéraux simples se fait dans un ordre constant et avec une périodicité reconnue, on parle de minéraux interstratifiés réguliers. Les édifices interstratifiés irréguliers (J. LUCAS 1962) en diffèrent par une succession désordonnée des feuillets, d'où la complexité de leur détermination.

312 - Les hydroxydes.

Dans les sols ferrallitiques que nous avons étudiés dans ce travail les principaux hydroxydes rencontrés sont la gibbsite, la goethite, l'hématite. C'est là d'ailleurs une des caractéristiques de la ferralitisation telle que nous allons la définir plus loin. Il est nécessaire donc de rappeler les caractères de ces différents hydroxydes, leurs propriétés et leur nature.

312.1 - Définition :

Dans la séparation granulométrique qui conduit à isoler la fraction inférieure à 2 u, on obtient en fait la somme des minéraux argileux et d'autres minéraux dont la taille est si fine qu'elle entre dans cette classe granulométrique. Parmi ces minéraux associés aux argiles on distingue les sels, les silicates non phylliteux, les oxydes, les hydroxydes et les carbonatés.

Nous n'envisageons ici que le cas des hydroxydes qui peuvent jouer un rôle important dans la formation d'agrégats de minéraux argileux, ces minéraux étant alors un facteur de cimentation entre les différentes structures cristallisées.

312.2 - Les hydroxydes de fer :

Le fer dans ces minéraux se trouve à l'état de fer furique Fe^{3+} le plus souvent, qui est beaucoup plus stable que le Fe^{2+} car il rencontre rarement les conditions du pH nécessaires à sa mise en solution. Par oxydations successives les minéraux ferifères prennent différentes formes dont la formule de départ serait Fe_2O_3, nH_2O. et les structures finales l'hématite αFe_2O_3, et la goethite FeOOH.

- l'Hématite (oxyde de fer). α Fe_2O_3.

Elle est peu présente dans les sols étudiés, et difficile à déceler, car ses raies de réflexion peuvent être confondues avec celles de la kaolinite ou de la goethite : 2,69 - 2,51 - 2,20 - 1,69 Å etc... L'hématite est intéressante car elle possède des possibilités de remplacement du fer par d'autres cations : Mn, Al, Cr, etc... peuvent se substituer à Fe^{3+}.

- La Goethite. Fe_2O_3, H_2O.

Elle est aussi fréquente dans le matériel que nous avons étudié : sa formule la plus couramment admise est :

α FeO OH

Cristallisant dans le système orthorhombique, elle est caractérisée par ses raies de réflexion à 4,98 - 4,18 - 2,69 - 2,45 Å etc...

L'ensemble des oxydes et des hydroxydes de fer est évidemment très important : goethite, hématite étant le plus souvent associés à la maghémite γ Fe_2O_3, et aux hydroxydes : stilpnosidérite Fe_2O_3, n H_2O, et lépidocrocite γ Fe_2O_3, H_2O. Nous ne nous sommes pas étendus sur une détermination précise de ces minéraux, en nous attachant seulement à une évaluation qualitative et semi-quantitative de l'hématite et surtout de la goethite, qui semble-t-il sont plus caractéristiques de la ferrallitisation.

312.3 - Les hydroxydes alumineux :

On ne trouve l'aluminium qu'à l'état trivalent donc sa difficulté de mise en solution est grande par rapport à celle du fer. Les hydroxydes d'Al les plus fréquents sont la gibbsite ou hydrargillite γ Al $(OH)_3$; signalons aussi la boehmite γ Al OOH et le diaspore α Al OOH.

La gibbsite γ Al $(OH)_3$ se rencontre très fréquemment dans les sols ferrallitiques : il cristallise dans le système monoclinique. Ces raies principales de réflexion sont situées à 4,85 - 4,37 - 2,45 - 2,38 - 2,04 Å etc...

313 - Méthodes d'étude et de détermination des minéraux argileux.

313.1 - Analyse minéralogique par diffraction des rayons X :

La méthode de détermination des minéraux argileux par diffractiométrie aux rayons X a été constamment utilisée dans ce travail, notamment pour l'étude des différentes fractions granulométriques 0,2 μ - 2,20 μ - 20,35 μ. Sans revenir sur

des notions faicles à trouver dans des traités spécialisés (GUINIER 1964 - BARRAUD 1960, etc...), nous rappelerons simplement dans un premier paragraphe les notions théoriques de cette technique, puis viendra une description des appareils utilisés au laboratoire, enfin, nous décrirons la diffraction des rayons X par les cristaux, notamment les argiles.

a) Bases de la radiocristallographie :

C'est la loi de BRAGG (1912) qui régit la réflexion d'un faisceau de rayon X sur un cristal :

Si λ est la longueur d'onde du faisceau incident,
θ l'angle d'incidence, n : nombre entier,
d l'écart réticulaire du cristal,

on a :

$$n\lambda : 2\ d\ \mathrm{Sin}\,\theta$$

La réflexion a lieu seulement si la formule de BRAGG ci-dessus est vérifiée. Elle est donc "sélective" puisque λ, et d sont fixes et connues, elle se produit pour une seule valeur de θ.

Si l'on connait λ et θ, on peut d'autre part, déterminer à partir d'un spectre de rayons X, l'écart réticulaire d'un cristal. Cet écart réticulaire d est caractéristique de ce cristal et permet de définir sa nature.

Soit, $d : \dfrac{n\ \lambda}{2\ \mathrm{Sin}\ \theta}$

b) Réalisation pratique :

L'ensemble de l'appareil est donné par la figure ci-jointe. Le tube à rayons X émet le rayonnement de la raie $K\alpha$ du cobalt. Celle-ci est isolée grâce à un filtre de fer. On enregistre les angles de réflexion par un diffractomètre qui comporte un détecteur (compteur Jaeger ou cristal scintillateur) dépendant d'un goniomètre. L'échantillon placé sur une plaque de verre au

centre du goniomètre tourne d'un angle θ, tandis que le détecteur tourne de 2 θ. On repère ainsi de façon très précise les angles de réflexion : les impulsions reçues par le compteur sont transmises à un enregistreur. La vitesse de déroulement du papier est réglée en fonction du déplacement du compteur. On obtient ainsi un enregistrement sur lequel figurent en ordonnées les intensités du rayonnement réfracté et en abcisses l'angle de diffraction.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau suivant :

Diffractomètre de la Compagnie Générale de Radiologie.

Source : tube à anticathode cobalt - Régime de fonctionnement, 40 KV - 5 mA.

Radiation utilisée : Kα 1.7889 Å = λ.

Diagramme exploré de 2° à 30° θ.

Vitesse d'exploration : 1 mn/°.

Détecteur : compteur proportionnel.

c) Préparation de l'échantillon :

L'ensemble des traitements effectués sur les différents échantillons étudiés peuvent se résumer de la façon suivante. Suivant les travaux complémentaires de divers auteurs, NAGELSCHMIDT (1941), MICHAUD (1945), RIVIERE (1946), MILLOT (1949), LUCAS, CAMEZ et MILLOT (1959) etc... :

- on soumet systématiquement aux rayons X toutes les fractions granulométriques, sans traitement préalable : cette analyse est suffisante généralement pour déceler la présence de la kaolinite et des hydroxydes (goethite, gibbsite) rencontrées dans le matériel étudié.

- pour préciser de manière plus approfondie les pourcentages respectifs des divers minéraux, et mettre en évidence de façon plus probante la montmorillonite, il y a lieu de procéder à deux traitements préalables :

- un traitement au glycérol (BRINDLEY 1951, GRIM 1953).
- une calcination ménagée à 550° (BRINDLEY 1951).

Etant donné le peu de variété des cortèges argileux rencontrés dans les sols ferrallitiques étudiés, nous avons procédé à ces traitements uniquement sur les fractions inférieures à 2 μ pour lesquelles un doute pouvait subsister quant à la présence de montmorillonite.

Conjointement à ces traitements, nous avons adopté les deux possibilités classiques de dépôt sur la lame de verre supportant l'échantillon :

- soit la technique dite des diagrammes de poudre, la fraction étudiée est alors disposée telle quelle sur la lame : la détermination des minéraux argileux simples se fait aisément par cette méthode.
- soit l'utilisation des préparations orientées : on fait sécher à l'air libre une suspension d'argile dont les paillettes s'orientent à plat sur la préparation. Ce sont les réflexions 001 que nous fourniront alors les rayons X, ce qui, dans la détermination des minéraux argileux est intéressant car ceux-ci se différencient essentiellement par leurs raies basales (001).

Les écarts réticulaires des principaux minéraux argileux et des hydroxydes sont résumés dans les tableaux suivants :

Diagramme de poudres (Minéraux argileux simples)

Kaolinite		Métahalloysite		Illite		Montmorillonite		Vermiculite		Chlorite		Muscovite	
001	7,15 Å	001	7,3-7,5 Å	001	10 Å	001	14-15 Å	002	14,4 Å	001	13,6 Å	002	9,99 Å
020	4,46 Å		4,46 Å	002	4,9 Å		4,50 Å	004	7,18 Å	002	7,2 Å	004	4,98 Å
002	3,58 Å	002	3,60 Å	003	3,33 Å		3,18 Å	006	4,79 Å	003	4,7 Å	006	3,33 Å
	2,56 Å		2,57 Å		2,56 Å								
	2,50 Å												
003	2,387 Å												
	2,21 Å												

aDiagrammes d'agrégats orientés (Minéraux argileux simples)

Kaolinite		Chlorite		Illite		Vermiculite			Montmorillonite	
							NH_4	Mg	traitée au glycérol	
001	7,15 Å	001	14 Å	001	10 Å	002	10,6	14	001	17,7 Å
002	3,55 Å	002	7,1 Å	002	4,9 Å	004		7,1	002	8,85 Å
003	2,38 Å	003	4,7 Å	003	3,34 Å				003	5,90 Å
004	1,77 Å	004	3,55 Å						004	4,33 Å

Diagramme de poudre (Hydroxydes)

Hydroxydes de fer								Hydroxydes d'aluminium			
Goéthite		Lépidocrocite		Magnétite		Hématite		Gibbsite		Boehmite	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
4,98	15	6,27	100	4,85	10	3,67	35	4,85	100	6,11	100
4,18	100	3,29	60	2,97	30	2,69	100	4,37	40	3,16	50
2,69	30	2,47	30	2,53	100	2,51	75	4,31	30	2,35	40
2,45	25	1,93	30			1,69	45	2,45	15		
1,72	20										

d = écarts réticulaires en Å

I = intensité de la raie.

-oOo-

313.2 - Les analyses thermiques :

Nous avons utilisé les méthodes d'analyses thermiques comme complément aux déterminations obtenues par diffractométrie aux rayons X. Ces techniques fondées sur l'étude du comportement des minéraux lorsqu'on leur apporte une certaine quantité de chaleur, permettent des recoupements très utiles avec les résultats diffractométriques. Elles sont souvent plus efficaces et plus précises dans l'étude des composés oxydés et l'analyse thermo-pondérale permet de déterminer avec le plus de précision le pourcentage des minéraux kaolinitiques dans un sédiment.

C'est la fraction inférieure à 2 μ qui a été systématiquement étudiée par l'analyse thermique différentielle. Toutefois, les résultats ne sont pas toujours très représentatifs de la totalité des minéraux argileux trouvés dans cette classe granulométrique, par suite du pourcentage important de kaolinite.

Si l'on chauffe un minéral argileux, il va subir d'abord un certain nombre de modifications puis de transformations. Il se produira une déshydratation, une désorganisation de réseaux cristallins, puis une recristallisation à hautes températures. Toutes ces opérations s'accompagnent :

- d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur, c'est le principe de l'analyse thermique différencielle.
- d'une perte de poids, c'est le fondement de l'analyse thermo-pondérale.

L'enregistrement graphique supportant les températures qui correspondent aux modifications physiques que subit le minéral argileux, permet la diagnose de chaque espèce minérale.

Nous avons résumé dans le tableau suivant, les principaux crochets endothermiques et exothermiques caractéristiques des minéraux argileux et des hydroxydes les plus courants :

Crochets endothermiques et exothermiques.

Caractéristiques des minéraux argileux et des hydroxydes en analyses thermiques différencielle :

Minéraux Argileux.

	Kaolinites	Montmorillonites	Illites
Crochets endothermiques	avant 200° vers 580°	entre 100° et 300° vers 550° (beidellite, nontronite) ou, vers 700° (montmorillonites) vers 850° (beidellite, nontronite) ou vers 900° -montmorillonites)	vers 130° vers 550°-575° vers 900°
Crochets exothermiques	vers 950°-980°	vers 900°	vers 900°

Hydroxydes.

	Goethite	Gibbsite	Boehmite
Crochets endothermiques Crochets exothermiques	vers 300°-400°	vers 300°-350°	vers 450°-500°

32 - LES MINERAUX LOURDS.

L'étude minéralogique ayant été menée par diffractométrie aux rayons X pour les classes granulométriques obtenues par décantations successives 0 à 2 μ - 2 à 20 μ et 20 à 35 μ, et par analyse thermique différentielle pour la fraction 0 à 2 μ, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des minéraux lourds (de densité $\rangle$ 2,9) dans les classes granulométriques supérieures à 35 μ.

Nous ne nous étendrons pas sur la méthode de séparation de ces minéraux telle qu'elle a été mise au point par S. DUPLAIX ( ). La séparation a été effectuée sur les fractions : 500 - 315 μ, 315 - 160 μ - 160 - 50 μ. Cette dernière fraction est évidemment la plus intéressante et la plus représentative : c'est en effet dans celle-ci que les minéraux lourds sont lesplus nombreux et leur pourcentage respectif à l'image de ceux qui se trouvent dans les fractions 20 à 35 μ.

II° PARTIE

LES SOLS FERRALLITIQUES

C H A P I T R E I

DEFINITIONS ET CLASSIFICATION

L'étude de l'évolution des sols en zone tropicale humide conduit à des processus bien différenciés et souvent complémentaires, qui sont essentiellement liés aux facteurs climatiques. L'état d'évolution de tels sols, à un temps donné , sera donc caractérisé par l'équilibre que ceux-ci doivent présenter vis à vis de l'agressivité climatique, de la végétation etc... Pour les sols ferrallitiques, cette évolution lente vers un état d'équilibre va necessiter plusieurs dizaines de milliers d'années. Pour certains autres types de sols tels que les andosols, cette évolution sera beaucoup plus rapide (quelques centaines d'années). La ferrallitisation et son intensité, la genèse des sols ferrallitiques, demanderont donc la permanence d'un climat tropical chaud et humide.

Il reste évident que tous les intermédiaires existent. Aussi, afin de voir, à l'intérieur de cette classe des sols ferrallitiques, les caractères géochimiques des éléments à l'état de traces qui ont été étudiés, nous nous sommes efforcés de choisir dans cette étude des profils correspondant à des groupes et des sous-groupes différents. Toutefois le substratum reste le même : il s'agira d'une roche éruptive acide (granite calco-alcalin, charnockite, gneiss.). Nous serons donc amenés dans les chapitres prochains, en suivant la nouvelle classification pédologique, à décrire ces profils dans le détail et aussi à exposer les résultats analytiques que nous avons pu en dégager.

11 - LA LATERITISATION

111 - Historique.

C'est BOUCHANAN (1807) qui a le premier employé le terme de latérite pour définir un matériau ferruginisé, non stratifié, et situé à une faible profondeur dans les sols.

Ce dépôt peut, soit être de consistance molle et s'indurer facilement et rapidement quand il est exposé à l'air, soit être déjà induré en place dans sa formation originelle d'où son utilisation comme " pierre à brique ". C'est là l'origine du terme " latérite " tiré du latin " later " (brique). Ce terme est passé depuis cette époque par une multitude de définitions, études, classification etc... La définition de BOUCHANAN était basée sur la résistance des matériaux, sur la mécanique des roches. Mais très vite les critiques se font jour, et BAUER (1898) établit les caractéristiques chimiques de ce milieu : faible quantité de silice combinée et d'aluminium sous forme hydratée. WARTH et WARTH (1903) constatent que certaines l térites ont peu d'alumine et beaucoup d'oxydes de fer, et que d'autres, inversement, sont riches en alumine, et contiennent peu de fer. Depuis, de nombreux travaux ont défini tous les termes intermédiaires. On tend alors à s'orientervers une définition purement chimique et minéralogique : EVANS (1910) associe le terme de latérite à la présence d'alumine libre, et constate la permanence de la faible quantité de silice par rapport à l'aluminium. Dès lors différents auteurs tentent de dégager les caractères chimiques : LACROIX (1913) fait intervenir les pourcentages relatifs des oxydes de fer et d'alumine, l'introduction du rapport SiO_2/Al_2O_3 puis SiO_2/R_2O_3 (HARRASSOWITZ 1926), MARTIN et DOYNE (1927) permettent de clarifier et de

préciser la notion de latérite sous un angle géologique (AUBERT 1954, AUBERT et DUCHAUFOUR 1956, SEGALEN 1957 etc...) Les différents rapports des sesquioxydes furent et sont encore largement utilisés, mais leur valeur fut discutée car ils ne tiennent aucun compte des facteurs physiques du matériel étudié . PENDLETON (1936)revient à la définition de BUCHANAN en écrivant : " une latérite est un sol qui possède dans son profil un horizon de latérite , c'est à dire un horizon induré ou en voie d'induration ". De multiples travaux seraient encore à citer dans cette rapide approche du problème, et de l'évolution historique du concept de latérite. Nous nous contenterons de dégager une définition telle qu'élle est adoptée actuellement.

112 - Définition.

La dénomination de latérite couvre un ensemble de phénomènes très variéset très différents de l'altération de surface en zone tropicale selon l'angle suivant lequel on aborde le problème (chimique, physique, minéralogique, morphologique etc...)on aboutit à des acceptions , sinon différentes, du moins restreintes. KELLOG (1949) s'en tient aux matériaux ferrugineux qui se durcissent au contact de l'air, et aux formes fossiles de ces matériaux. ALEXANDER et CADY (1962) considèrent que c'est surtout l'induration qui définit la latérite : " la latérite est un matériau fortement altéré, riche en oxydes secondaires de fer, d'alumine ou les deux ensemble. Elles est à peu près dépourvue de bases et de silicates primaires, mais peut contenir de grandes quantités de quartz et de kaolinite. Ce matériau peut être durci en place ou s'indurer seulement après humidification et dessèchement successifs ". C'est la définition adoptée par l'U.S. Department of Agriculture (U.S.D.A.-1960) approximation qui se limite aux formations indurées.

MAIGNIEN (1966) pense à juste titre et nous adopterons cette hypothèse, qu'il est préférable de traiter de toutes les formations indurées ou non, présentant les caractèristiques chimiques et minéralogiques particulières qui semblent correspondre spécifiquement aux milieux tropicaux.

113 - Caractèristiques des "latérites"

Nous examinerons rapidement la zone d'induration qui est définie comme étant la zone à latérite proprement dite sous trois aspects fondamentaux : sa configuration physique, sa composition minéralogique et chimique, sa position dans un profil d'altération.

113 1 - Configuration physique

Elle sera définie par sa résistivité au choc qui, selon MAIGNIEN (1958) est fonction de trois facteurs: composition et degré de cristallisation des constituants, mode d'assemblage de ces constituants entre eux, âge relatif de l'induration. Les modes d'assemblage définissent la structure de l'ensemble qui peut être homogène (recimentation des éléments constitutifs par des sesquioxydes de fer et d'aluminium), hétérogène (cas des horizons gravillonnaires),coordonné (oolithes, pisolithes etc...). Citons aussi la couleur qui se situe entre le jaune et le rouge (2,5 YR à 7,5 YR) du Code Munsell) et la densité qui est une donnée précieuse déterminer le degré de lessivage du matériau.

113 2 - Composition chimique

Comme nous l'avons dit plus haut à la suite de WARTH et WARTH (1903), on rencontre dans les latérites tous

les intermédiaires entre deux termes : l'un est défini par une forte teneur en Fe_2O_3 (80%) et une faible concentration d'Al_2O_3 (2 à 3 %). Ainsi, d'une façon générale, la caractèristique principale est le déséquilibre entre la somme des sesquioxydes de fer et d'alumine au regard des autres composants. Les alcalins et alcalino-terreux sont rares et nous verrons plus loin l'importance de ce facteur dans la définition des sols ferrallitiques. La silice combinée est plus importante généralement (surtout dans les latérites riches en sesquioxydes). Du point de vue minéralogique, on peut distinguer dans le phénomène d'induration, les éléments principaux (oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, silice, argiles) et les éléments secondaires provenant de la formation en place (produits résiduels ou clastiques, notamment le quartz).

Résumé (Caractèristiques des latérites alumineuses et ferrugineuses (d'après MAIGNIEN 1966).

	Latérites alumineuses	latérites ferrugineuses
		surtout modelés inférieurs
induration :	faible à moyenne	moyenne à forte et même très forte
couleur :	blanc rosé à rouge	rouille à brun foncé
densité :	faible	élevée
structure :	essentiellement scoriacée	très variée, pisolithique, alvéolaire, feuilletée
composition chimique :	fortement hydratée : 20 %, peu d'insolubles	faiblement hydratée : 10 % beaucoup d'insolubles
constitution minéralogique :	gibbsite surtout, boehmite, goethite pas ou peu de quartz (clastique)	kaolinite et goethite surtout ; hématite variable, souvent absente. Quartz souvent important résiduel ou clastique minéraux phylliteux variables.

Partant de la dénomination générale de la "latérite", terme qui admet des acceptations vastes, et couvre des aspects très variés de la pédogenèse tropicale, nous en avons dégagé l'interprétation et la trop grande généralité : actuellement, la latérite définit la zone d'induration. Ainsi a-t-on été amené à préciser la terminologie et à dégager une définition génétique à ce processus d'altération, (VINE 1949, ROBINSON 1949), en introduisant les termes de "ferrallitisation" et de "sols ferrallitiques". D'autres dénominations sont aussi exprimées, qui couvrent approximativement le même concept général : sols allitiques, latosols, (KELLOGG 1949), kaolisols (S.Y.S. 1960), oxisols (U.S.D.A. 1960) etc...

AUBERT (1954) précise la limite entre les deux processus que nous étudions : celui de l'induration (cuirassement) et celui de la ferrallitisation, en écrivant : "les deux phénomèmes, processus physique de cuirassement et processus physico-chimique de ferrallitisation (latéritisation) sont nettement différents, le premier pouvant jouer sur des matériaux uniquement enrichis en hydroxydes de fer et de manganèse et non d'aluminium. Le processus de ferrallitisation ou latéritisation, qui définit les sols latéritiques, est constitué par un ensemble de phénomènes qui aboutissent à une altération extrèmement poussée de la roche mère du sol et à une individualisation des éléments tels que silice, oxydes, hydroxydes et hydrates métalliques en particulier de fer, d'alumine, de manganèse, de titane ; ces derniers s'accumulent dans un horizon de surface ou de faible profondeur, la silice étant en partie entrainée à la base du profil.

12 - LA FERRALLITISATION

121 - L'atération ferrallitique : sa genèse et son action :

De nombreux auteurs d'étant penchés sur cette question (LACROIX 1913-1926), MILLOT-BONIFAS 1955 , WOLLAST 1961, ALEXANDER CADY 1962, DELVIGNE 1965, SEGALEN 1965) etc..., nous ne ferons qu'un rappel des principaux mécanismes de l'altération, de son action sur les minéraux des roches, du résultat, enfin de ces processus.

121 1 - Mécanismes d'altération

Sous l'action d'une eau chaude, chargée de gaz carbonique et d'oxygène, percolant régulièrement, les minéraux constitutifs des roches (minéraux primaires), vont subir un ensemble de transformations, en réagissant différemment suivant leur constitution chimique et leur structure cristallographique. Les processus sont complexes et décrits par MILLOT(1964): on peut les résumer en disant qu'il s'agit d'une hydrolyse en milieu acide soumis à l'action d'un bon drainage. On observe donc: -une hydrolyse : l'eau de percolation, abondante et quasi permanente assure la dissolution et l'élimination de produits souvent peu solubles, surtout quand elle est chargée de gaz carbonique et de matières organiques qui font varier le pH de la formation . Ainsi la silice , dont la solubilité est bien connue (ALEXANDER et al. 1954, OKAMOTO et al. 1957), sera lessivée vers la base du profil, ainsi que les bases passant en solution sous forme d'ions solubles. Cette dissolution sera suivie du phénomène d'hydrolyse par action des ions H^+ et OH^- présents dans l'eau. Les alcalins et alcalino-terreux seront remplacés par les ions H^+ dans un feldspath, ou dans les minéraux ferromagnésiens.

- Un milieu acide : on a défini ce processus de ferrallitisation comme l'aboutissement d'une hydrolyse provoquant à pH élevé le lessivage et l'élimination de la silice. Selon KELLER (1958), les pH utiles seraient de :

pH 10 libération de silice et alumine

pH 7 à 9,5 libération de la silice, immobilisation de l'alumine.

pH 4,5 à 7 Immobilisation de la silice et de l'alumine.

Ainsi la formation des ions siliciques necessiterait un pH 11, ce qui n'est pas observé dans la nature ni au contact de l'arène granitique (LENEUF 1959), ni dans les eaux de percolation comme l'avaient supposé De LAPPARENT (1930), GEDEON (1951), pour motiver la formation de certaines bauxites sur substratum calcaire. STEVENS et CARON (1948) par broyage des minéraux et libération des bases,notent des valeurs de pH entre 6 et 11, appelé pH d'abrasion la libération des bases expliquerait, par l'installation d'un milieu alcalin, la dissolution de la silice et de l'alumine. PEDRO (1964) procède en laboratoire à l'altération accélérée de roches cristallines : basalte, trachyandésite, granite. En eau pure à 70° C, le pH, alcalin au début de l'expérience (de pH7,2 à 9,5 en fonction de la roche), devient rapidement neutre (7 à 7,6). Après deux années d'étude, il aboutit à l'élimination de la silice et des bases, et une formation de gibbsite.En eau chargée de gaz carbonique (pH 4) donc acidifiée, il obtient également une accumulation de gibbsite à pH 4,4 à 5,5. Il semble donc que, quel que soit leur pH, les eaux de percolation produisent des hydroxydes d'alumine, que le matériel attaqué soit acide (granite ou basique (basalte).

121 2 - Altération des édifices silicatés :

Elle sera plus ou moins intense suivant la disposition des atomes dans la structure cristallographique. Selon les règles émises par PAULING (1960), les édifices silicatés sont constitués de composés ioniques en Si, Fe, Al, et les alcalins, combinés à l'oxygène. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont des oxygènes. Le centre des octaèdres occupé par Fe^{2+} ou Fe^{3+}. Le centre des tétraèdres peut être l'aluminium (feldspaths) etc.. La résistance à l'altération et la stabilité de ces minéraux primaires (pyroxènes, amphiboles, micas, feldspaths) etc... sera donc fonction de l'agencement des ions dans les réseaux. Il convient de noter toutefois que la présence du Fe^{2+}, oxydable en Fe^{3+}, ne fera qu'accélérer la destruction d'un édifice silicaté(cas des micas, ferro-magnésien etc...)

121 3 - Altération des minéraux argileux : montmorillonite, illite (minéraux 2/1)

L'intensité du lessivage de d'entrainement des produits va influencer le pH, d'où genèse de minéraux argileux (chlorite, montmorillonite, vermiculite etc...). Dans les milieux ferrallitiques leur existence sera brève : ils seront hydrolysés à leur tour. Le milieu bien drainé favorisera l'élimination de la siliceet l'accumulation de telles formes minéralogiques à la base des profils (LENEUF 1959). Il disparaissent dans la partie supérieure où ne subsistent que kaolinite et goethite. Le substratum semble n'intervenir que peu dans le processus, car ces points furent observés sur basaltes à Madagascar (SEGALEN 1957), gneiss au Nigéria (NYE 1955) dunite en Guinée (BONIFAS 1959), et même dans certains sols à alcalis du Tchad (PIAS 1968).

La kaolinite elle-même va subir, beaucoup plus lentement et à un degré moindre, cette altération progressive. C'est un phénomène admis depuis peu, car ce minéral a été longtemps considéré comme stable (MOHR 1944, WAEGEMANS 1961). Cela reste vrai pour des conditions moyennes de pluviométrie et de drainage, mais ne peut être vérifié quand ces deux phénomènes s'intensifient. Ainsi PIAS (1968) observe au Tchad une désilicification de la kaolinite et une genèse de bauxite. FRIPIAT (1958), d'HOORE (1954) font les mêmes remarques au Congo, quelle que soit l'origine, sédimentaire ou cristalline de ces minéraux kaolinitiques. Expérimentalement au laboratoire , une attaque de la kaolinite par des acides faibles provoque la libération de l'alumine(d'HOORE 1954, GASTUCHE et al. 1954-1959). De plus, SEGALEN (1957) reconnait le même processus de dégradation de la kaolinite dans les sols de Madagascar.

122- L'altération ferrallitique : ses résultats.

On ne peut parler de résultat final, de limite ou d'aboutissement terminal d'une évolution pédologique qui se poursuit encore . Néanmoins, si l'on s'en tient au stade ferrallitique d'une altération de surface, on peut énumérer brièvement les caractéristiques de cet étage de la ferrallitisation, ce qui nous amènera directement à la description du profil type correspondant à cette classe. La destruction des minéraux (hydrolyse des silicates essentiellement) a pour résultat la libération des ions constitutifs de ces minéraux. Ceux-ci vont s'associer à nouveau suivant les conditions physico-chimiques du milieu et en fonction de leurs caractères propres : solubilité, pH, valence, complexation, affinités etc...

122 1 - Ainsi la silice sera complètement éliminée, rarement accumulée à la base du profil , ou recombinée avec l'alumine pour donner de la kaolinite : cette migration et ce lessivage de la silice sera directement dépendant de sa solubilité donc du pH. Une recristallisation sous forme de quartz à la base de la zone d'altération est rarement observée.

122 2- La gibbsite sera le produit caractèristique de la ferrallitisation : elle provient de la libération de l'alumine, tant de minéraux primaires que secondaires. DELVIGNE(1965) confirme la permanence de cet hydroxyde d'alumine à pH acide dans un milieu bien drainé. PEDRO (1964), ainsi qu'il a été dit plus haut, a confirmé cette observation expérimentalement. D'après le même auteur, un drainage intense produira de la boehmite rarement observée dans la nature. Citons aussi les produits amorphesalumineux.

122 3 - La goethite et l'hématite, hydroxydes de fer, seront le résultat de la concentration ferrugineuse. L'hématite est moins connue dans les sols ferrallitiques, ainsi que la lépidocrocite et la maghémite. Comme pour l'alumine, le pH agira directement sur l'hydrolyse des ions Fe, pour lesquels il conviendra de tenir compte de la valence (Fe^{2+}, Fe^{3+}) et des éventuelles complexations.

122 4 - Ce sont les minéraux argileux de la famille de la kaolinite qui figureront essentiellement les produits cristallisés. Citons pour mémoire, car nous ne les avons pas rencontrès dans les sols ferrallitiques étudiés, les produits amorphes tels que les allophanes, résultant de la combinaison silice-alumine avec une évolution éventuelle possible en halloysite.

Le minéral argileux typique est donc la kaolinite qui peut être détruite comme nous l'avons vu, et évoluer en gibbsite. D'après MILLOT (1964), l'équilibre gibbsite-kaolinite est fonction du drainage. Un lessivage intense amenant nécessairement un fort pourcentage de gibbsite par élimination de la silice : WOLAST (1961-1963) et de KEYSER (1964) confirment les faits expérimentalement.

L'indice du drainage (AUBERT-HENIN 1945) lié à une température annuelle de 20 ° C, et à une pluviométrie élevée (1000 à 2000 mm) permet de vérifier la coéxistence kaolinite-gibbsite dans les sols ferrallitiques :

- un engorgement permanent caractèrise la prédominance de la kaolinite (LENEUF 1959), et une faible quantité de gibbsite.

- un bon drainge régulier facilitera l'accumulation de gibbsite (SEGALEN 1957).

13 - LES SOLS FERRALLITIQUES

Peut-on définir et décrire un profil typique de sol ferrallitique, à partir des données que nous venons de rappeler rapidement ? Pour ce faire, nous adopterons la méthode couramment adoptée par les pédologues, en envisageant les différents horizons pédologiques définis par leurs caractèristiques, physique, chimique, minéralogique, sédimentologique etc... Cela nous amènera dans un deuxième temps à la classification pédologique actuellement en vigueur, dans laquelle nous intégrerons les 6 profils étudiés.

131 - Définition et caractéristiques.

Avant de dégager les différentes caractéristiques des horizons, voici la description d'un profil ferrallitique présentant les caractères spécifiques de cette classe.

Exemple de sol ferrallitique
Dakpadou (Côte d'Ivoire), G. AUBERT (1954)

P = 1750 mm, T = environ 27°. Forêt dense peu dégradée, petit plateau à faible distance d'un vallon le drainant; roche gneissique mésocrate. En surface un lit de feuilles, brindilles et branchagesen voie de décomposition, comme posé sur le sol.

0 à 110 cm : horizon gris-brun un peu humifère jusqu'à 35 cm, puis beige, finement sablo-graveleux; surtout dans les 40 à 50 premiers centimètres, concrétions ferrugineuses très dures, arrondies, très foncées. A partir de 80 cm environ, un peu plus compact, concrétions moins dures de teinte rouge brique ;

110 à 650 cm : à 110 cm, passage assez brusque à un horizon durci de concentration des sesquioxydes, carapace brisable à la main, en masses plus petites et plus dures ; se poursuit jusqu'à 175 cm, formé de bandes brunes à rouges plus ou moins foncées, s'anastomosant, délimitant des cavités remplies d'une masse terreuse, ocre beige ; à 175 cm, passe progressivement à un horizon non durci, friable, plus compact vers sa base, rouge brique, avec des taches nettement délimitées beiges, ocres ou grises ; ou encore quelques noyaux durcis, surtout dans la partie supérieure ; nombreux canalicules ; grains de quartz paraissant comme réduits en poudre, mais gardant leur forme ;

650 à 840 cm : argile tachetée très semblable à l'horizon précédent(passage très progressif, de 3,5 m à 6,5 m), mais taches moins nettement délimitées et un grande proportion de taches claires, beiges ou grises ; grains de quartz plus nombreux et non pulvérisés ; à sa base, quelques éléments blancs ayant la forme de cristaux de feldspaths, mais constitués d'une masse poudreuse ;

840 à plus de 1150 cm ; matériau originel constitué d'abord d'un matériau ocre brun ,riche en quartz et en éléments blancs poudreux , de forme cristalline ; quelques cailloux de roche moins décomposée présentant des pyroxènes altérés, mais reconnaissables ; en dessous de 9 m, masse d'arène gneissique poudreuse, à nombreux éléments friables, de forme feldspathique, à grains de quartz et à éléments colorés très altérés. Plus profondément, vers 13 m, la roche, gneiss riche en minéraux ferro-magnésiens.

131 1- L'horizon de surface (horizon A)

La litière organique est souvent peu épaisse, et

le passage au sol minéral est rapide. Sous les conditions climatiques inter tropicales, la matière organique se décompose facilement, et sa pénétration dans le sol est faible (20 cm), notamment sur sols développés sur des roches acides . Cet horizon humifère est profondément remanié par la vie animale.

Les couleurs les plus remarquées dans cet horizon sont le rouge, brun-rouge, jaune et rouille (les teintes les plus claires étant caractéristiques d'un lessivage plus intense de d'une acidité plus forte).

Cet horizon de surface, à teneur en argiles faible souvent graveleux et même caillouteux, est rarement tout à fait en place (MAIGNIEN 1958). Signalons qu'une concentration de concrétions peut amener à faible profondeur (1m) la formation d'une " stone line ", formée d'éléments grossiers, avec une plus ou moins grande épaisseur.

Cet horizon A qui admet de grandes variations dans l'épaisseur, la structure, la couleur, la teneur en matière organique etc... ne peut être considérée comme un élément typique de ferrallitisation.

131 2 - L'horizon d'accumulation des sesquioxydes.(Horizon B)

Le passage de l'horizon de surface à l'horizon B est progressif, et s'il n'y a pas cuirassement ou formation de concrétions, les transitions entre horizons de sols ferrallitiques sont peu marquées.

L'épaisseur de cet horizon est variable, mais il atteint parfois plusieurs mètres. Il sera caractérisé essentiellement par les facteurs suivants :

facteurs chimiques : c'est dans cet horizon que la ferrallitisation va être la plus intense :

- accumulation d'oxydes et d'ydroxydes de fer, aluminium, titane,

- teneur en matière organique faible,

- lessivage des bases conjointement à la disparition des minéraux, constitutifs des roches mères,

- enrichissement en ions H^+et Al^{3+}, d'où la permanence d'un milieu acide (pH 4 à 6),

- capacité d'échange (10 méq/100 g) faible

- le degré de saturation est faible à très faible.

Facteurs minéralogiques.

- Destruction des minéraux primaires altérables sauf quartz et minéraux rares)

- augmentation des produits de synthèse (kaolinite, goethite, gibbsite...) autrement dit des minéraux secondaires de petite taille.

Facteurs morphologiques.

- Comme nous l'avons vu, il peut y avoir dans cet horizon une induration, un concrètionnement, ou un cuirassement sur l'ensemble ou une partie de l'horizon,

- épaisseur variable, mais le plus souvent importante,

- la texture est argileuse essentiellement, et l'on note une carence de la fraction"limon fin" SYS(1961), VAN WAMBEKE(1962) proposent un rapport limon argile de l'ordre de 10 à 15 %, pour caractériser la ferrallitisation.

La structure est fine et granuleuse. Par dessication on obtient une poudre fine, presque pulvérulente.

- Si l'humidité est permanente, la kaolinite se maintient et l'horizon B présente un zone tachetée clay). Si le drainage est constant on assiste à une synthèse de gibbsite : l'apparition et la permanence de gibbsite sont donc un caractère spécifique de la ferrallitisation, car elles traduisent l'altération intense de tous les minéraux (primaires et secondaires),

- la couleur de l'horizon B est le plus souvent d'une teinte viverouge à rouge brun, allant jusqu'à des teintes plus sombresdues à la présence de matière organique, ou d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse.

131 3 - L'horizon d'altération profonde:(horizon C)

C'est dans les sols abordés dans cette étude, l'arène granitique, l'action de l'eau(hydrolyse) chargée ou non de matière organique ou de CO_2 l'ensemble de ces facteurs produit la désagrégation des minéraux primaires qui libère un certain nombre d'éléments majeurs dans un ordre établit par LENEUF (1959): Mg,Ca, K, Si. La kaolinite se forme par conjonction de la silice et de l'alumine ; celle-ci donne déjà de la gibbsite.

Les bases commencent à lessivér, mais si le drainage n'est pas suffisant, leur présence, en maintenant un pH alcalin ou neutre, favorise la formation de vermiculite, chlorite, illite, montmorillonite. L'installation d'un lessivage plus intense, abaissera le pH, et causera la disparition de ces minéraux argileux.

L'horizon C est généralement épais à très épais, sur substratum granitique. La roche-mère garde sa structure primitive, mais les minéraux fortement altérés offrent peu de résis-

tance à l'écrasement, et le sédiment est de plus en plus meuble dès que l'on remonte dans la zone d'altération. En profondeur, au contact même de la roche saine (granite), on peut observer des boules argileuses, même des meulières (BONIFAS 1959). Sur roche basique (basalte) au contraire, cet horizon C sera peu épais et figuré par le faciès "pain d'épice", pour disparaitre presque totalement sur roche calcaire ou quartzeuse.

Résumé.

Les sols ferrallitiques sont donc caractèrisés par les phénomènes suivants :

- une destruction intense des minéraux constitutifs de la roche-mère (minéraux primaires), accompagnée d'une accumulation de quartz résiduel, et d'un lessivage, d'une part des bases (alcalins et alcalino-terreux), d'autre part de la majeure partie de la silice,

- une agradation des minéraux secondaires :

d'une part, de minéraux argileux (silicate d'alumine 1:1, famille de la kaolinite)

d'autre part, d'oxydes et d'hydroxydes d'alumine (gibbsite, rarement boehmite) d'oxydes et d'hydroxydes de fer (hématite, goethite, produits amorphes),

- la mise en place d'un profil A,B,C comprenant:

un horizon A peu épais généralement, pauvre en matière organique,

un horizon B, siège de la ferrallitisation intense (minéraux primaires absents, minéraux secondaires et hydroxydes présents en grande quantité),

un horizon C, figuré par l'arène granitique, conservant souvent la texture pétrographique du substratum.

tance à l'écrasement, et le sédiment est de plus en plus meuble dès que l'on remonte dans la zone d'altération. En profondeur, au contact même de la roche saine (granite), on peut observer des boules argileuses, même des meulières (BONIFAS 1959). Sur roche basique (basalte) au contraire, cet horizon C sera peu épais et figuré par le faciès "pain d'épice", pour disparaitre presque totalement sur roche calcaire ou quartzeuse.

Résumé.

Les sols ferrallitiques sont donc caractèrisés par les phénomènes suivants :

- une destruction intense des minéraux constitutifs de la roche-mère (minéraux primaires), accompagnée d'une accumulation de quartz résiduel, et d'un lessivage, d'une part des bases (alcalins et alcalino-terreux), d'autre part de la majeure partie de la silice,

- une agradation des minéraux secondaires :

d'une part, de minéraux argileux (silicate d'alumine 1:1, famille de la kaolinite)

d'autre part, d'oxydes et d'hydroxydes d'alumine (gibbsite, rarement boehmite) d'oxydes et d'hydroxydes de fer (hématite, goethite, produits amorphes),

- la mise en place d'un profil A,B,C comprenant:

un horizon A peu épais généralement, pauvre en matière organique,

un horizon B, siège de la ferrallitisation intense (minéraux primaires absents, minéraux secondaires et hydroxydes présents en grande quantité),

un horizon C, figuré par l'arène granitique, conservant souvent la texture pétrographique du substratum.

L'ensemble de ce profil, dont les horizons ont des épaisseurs variables, se développe dans les zones humides intertropicales affectées par une pluie chaude abondante dont l'action se traduira par :

- un pH acide
- un degré de saturation faible à très faible
- un pourcentage de bases échangeables peu important
- une capacité d'échange faible (motivée pour une grande part d'argiles de type kaolinique).

132- Classification des sols ferrallitiques

Il convient maintenant, après avoir défini la ferralitisation et dégagé les caractères essentiels des sols ferrallitiques, de classer les sols qui répondent aux critères ci-dessus énoncés.

Un facteur écologique de base conditionnant l'évolution. AUBERT et DUCHAUFOUR(1956),AUBERT et SEGALEN(1966-1967) définissent les sous classes. Celles-ci seront, à leur tour, différenciées en groupes et sous-groupes, à partir de processus d'altération non spécifiques et agissant avec plus ou moins d'intensité:

- concentration en matières organiques (notamment en surface)
- engagement temporaire ou permanent par excès d'eau (hydromorphie)
- appauvrissement
- lessivage plus ou moins accentué des bases etc..

Nous définirons ici les sous-classes des sols ferrallitques d'une manière générale, et dégageons les groupes et sous-groupes dans lesquels nous inscrirons les différents profils que nous avons étudiés.

132 1 - Les sous-classes

On a ainsi distingué, d'après un facteur écologique de base, trois sous-classes :

- sous-classe des sols ferrallitiques fortement désaturés : ils sont caractérisés par :

- des bases échangeables très faibles 1 mé pour 100 g de sol
- degré de saturation très faible , 20%
- pH très acide : 5,5.

Ces sols correspondent au climat équatorial à 1 ou 4 saisons avec une période sèche très courte. La pluviométrie est est supérieure à 1600 mm.

- Sous-classe des sols ferrallitiques moyennement désaturés : ils sont caractérisés par :
- des bases échangeables faibles 1 à 3 mé pour 100 g de sol
- degré de saturation moyen 20 à 40 %
- pH acide 4,5 à 6,0

Ces sols correspondent au climat équatorialoù la saison sèche est de 2 à 3 mois et au climat tropical à saison sèche de 3 à 5 mois. La pluviométrie est au moins de 1300 mm.

- Sous-classe des sols ferrallitiques faiblement désaturés : ils sont caractérisés par :
- des bases échangeables faibles à moyennes, 2 à 8 mé pour 100 g de sol,
- degré de saturation 40 à 80 %
- pH acide 5 à 6,5.

Ces sols correspondent au climat tropical à assez longue saison sèche de 3 à 6 mois avec 1200 à 1600 mm de pluie annuelle.

132 2 - Les groupes et les sous-groupes

A partie de ces trois sous-classes, on définit un certain nombrede groupes et de sous-groupes correspondant

- d'une part à la définition générale donnée précé demment,

- d'autre part à un ou plusieurs processus d'évolution des sols que l'on peut trouver dans d'autres classes de sols.

En tenant compte de ces différents facteurs, nous envisageons dans un ordre de saturation croissante, la classification des profils que nous avons étudiés dans ce travail: c'est cet ordre que nous avons adopté pour leur description détaillée et l'exposé des résultats, qui feront l'objet des chapitres suivants :

- sols ferrallitiques fortement désaturés :

- sol ferrallitique fortement désaturé (3 horizons) décrit par B. DABIN en Côte d'Ivoire ,

- sol ferrallitique fortement désaturé (4 horizons) décrit par B. DABIN en Côte d'Ivoire,

- sol ferrallitique fortement désaturé induré (7 horizons) décrit par F.X.HUMBEL au Cameroun,

= Sols ferrallitiques moyennement désaturés :

- sol ferrallitique moyennement désaturé (6 horizons) décrit par J. HERVIEU à Madagascar,

- sol ferrallitique moyennement désaturé remanié (5 horizons)décrit par Y. BOULVERT en République Centrafricaine,

- sol ferrallitique faiblement désaturé (10 horizons) décrit par P. WILLAIME au Dahomey.

Pour chacun de ces profils groupés en trois chapitres correspondant à chaque sous-classe, nous introduirons une description et un exposé des caractéristiques pédologiques,l'ensemble des résultats analytiques, les teneurs en éléments traces.

C H A P I T R E II

LES SOLS FERRALLITIQUES FORTEMENT DESATURES

21 - SOL FERRALLITIQUE FORTEMENT DESATURE DE COTE D'IVOIRE

211.- Ce profil qui comprend trois horizons a été décrit par B. DABIN au sud de Sinfra au centre de la Côte d'Ivoire, qui le classe parmi les sols ocres. Ceux-ci constituent, d'après cet auteur, des sous-groupes de transition entre les sols rouges et les sols jaunes. Al'intérieur, dans des sols ocres, on rencontrera donc des sols ocres-rouges, les plus typiques , les sols ocres-jaunes qui dérivent des précédents mais sont plus érodés et affectés par l'hydromorphie, et les sols beiges qui sont plus sableux.

Les sols ocres-rouges, dont fait partie ce profil, sont définis pas DABIN de la façon suivante : sols de pente moyenne à faible ou de plateau.Sols encore relativement bien drainés (drainage cependant moins bon que celui des sols rouges), sols moyennement profonds, moyennent érodés, concretionnent ferrugineux modéré, mais quartz abondants à faible profondeur. Les sols ocres-jau es sont des sols de pente faible , généralement mal drainés ou fortement érodés, peu de concrétions véritables, mais très forte proportion d'éléments quartzeux grossiers dès la surface, sols souvent peu profonds.

Les sols beiges sont caractérisés par un horizon

de surface très sableux. Les sols beiges sur rouges possèdent un horizon de surface d'au moins 20 cm bien drainé, reposant sur des horizons ocres rouges plus ou moins bien concrétionnés. Ce sont des sols de plateau de basse altitude ou de zone plane.

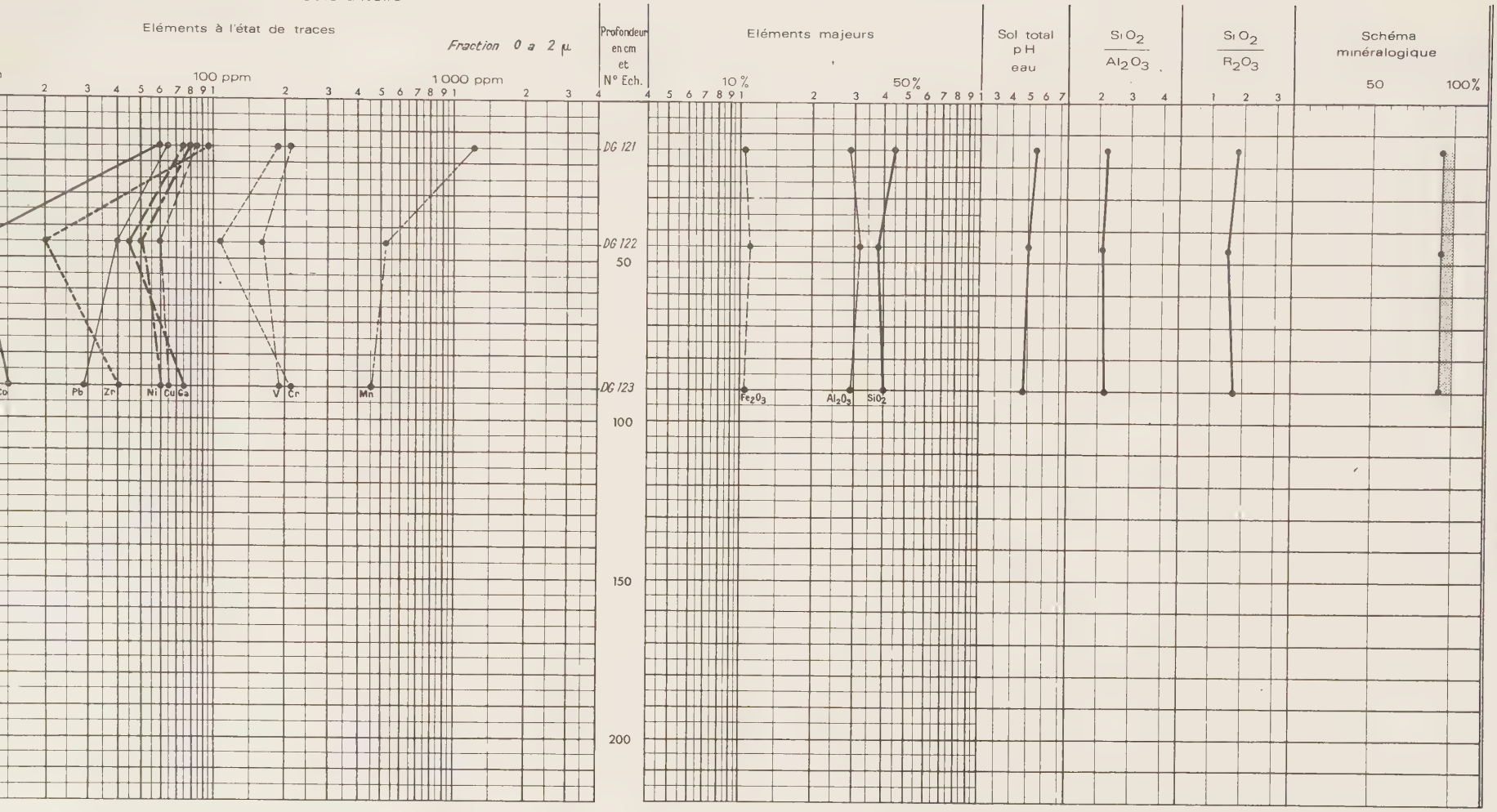
-Caractéristiques générale des sols ocres faiblement ferrallitiques :

nous reprendrons les conclusions établies par B. DABIN d'après les observations qu'il a faites dans cette région de la Côte d'Ivoire : dans cette zone, la pluviométrie varie de 1200 à 1500 mm avec une grande saison sèche de 3 à 5 mois. On observe le passage de la forêt à la savane quand la pluviométrie devient inférieure à 1300 mm et que la grande saison sèche est supérieure à 4 mois.

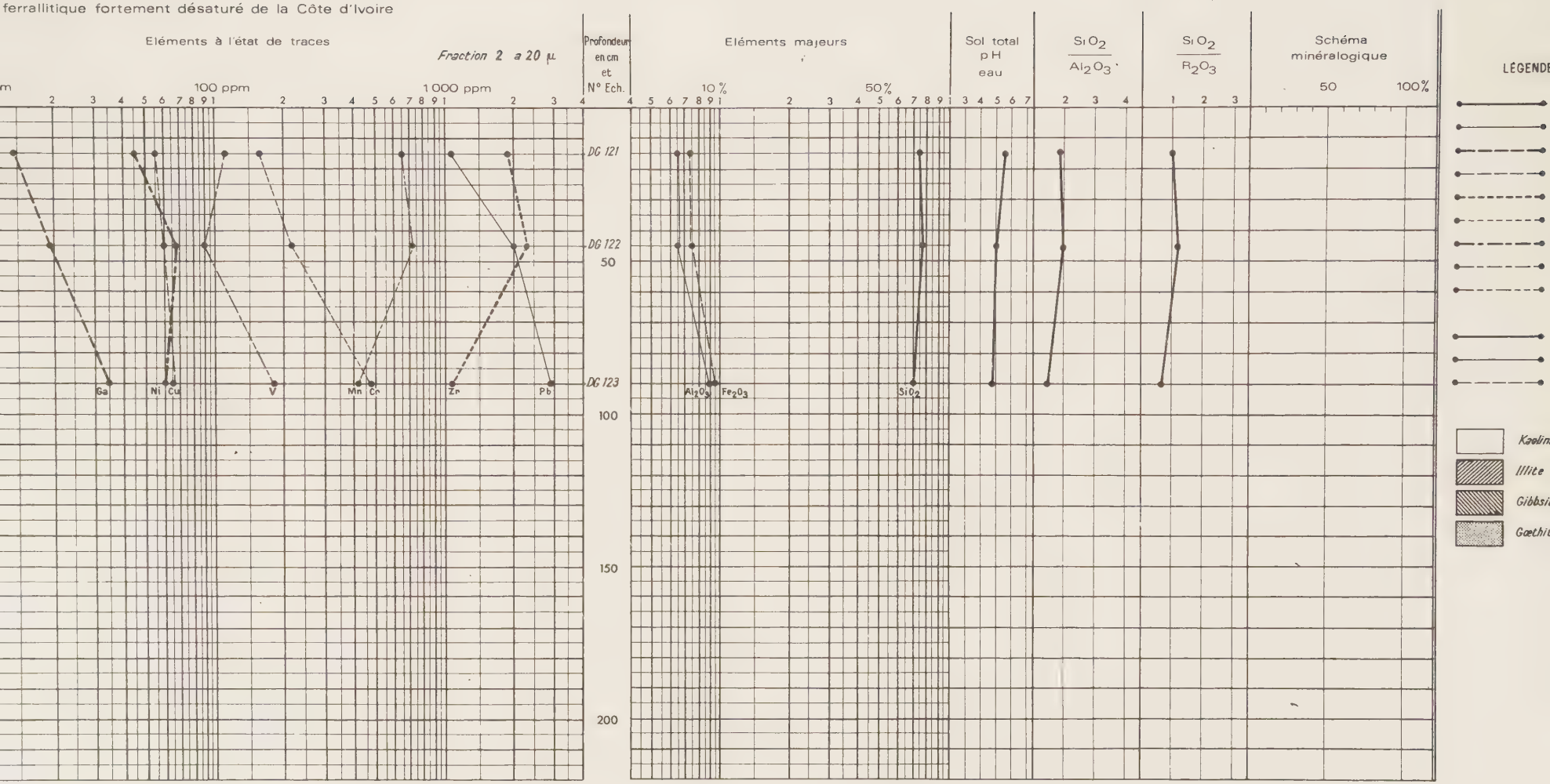
Dans cette région du centre de la Côte d'Ivoire, les sols sur granite sont surtout des sols ocres rouges et beiges. Les sols ocres rouges sont recouverts d'une brousse forestière assez claire, les sols beiges sont caractérisés par l'implantation de la savane.

Le relief est généralement plat, les sols sont peu profonds et peu ou pas [illegible]. Les sols ocres rouges sont sablo argileux en surface et argileux en profondeur. Le drainage est bon à très bon en surface et moyen en profondeur. L'humidité est moyenne dans les horizons supérieurs et bonne à la base du profil. Les sols ocres rouges ont une structure bonne et homogène en profondeur, ils sont un peu humifères (3,3 % de matière organique), le pH est faiblement acide.

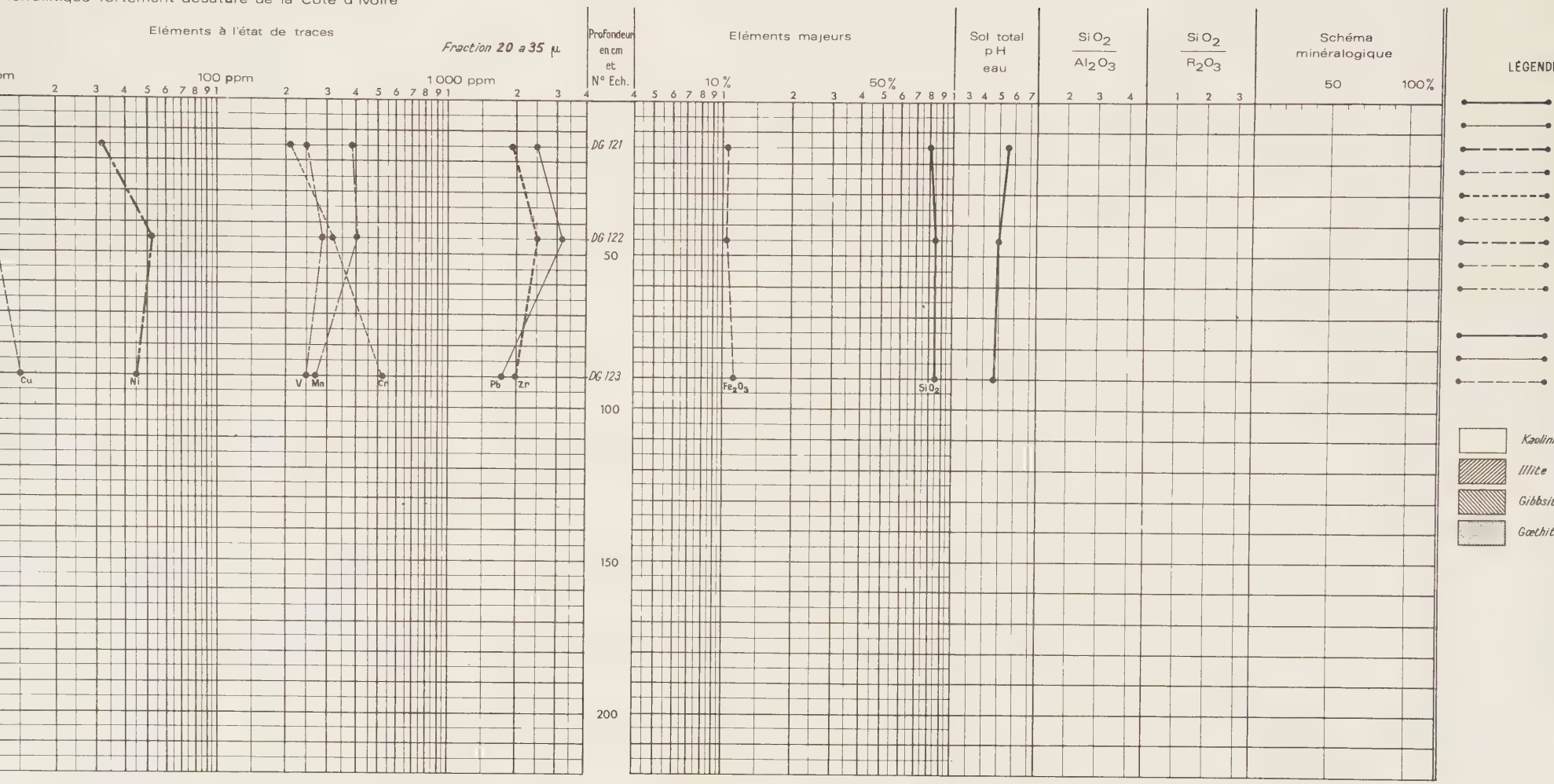
errallitique fortement désaturé de la Côte d'Ivoire

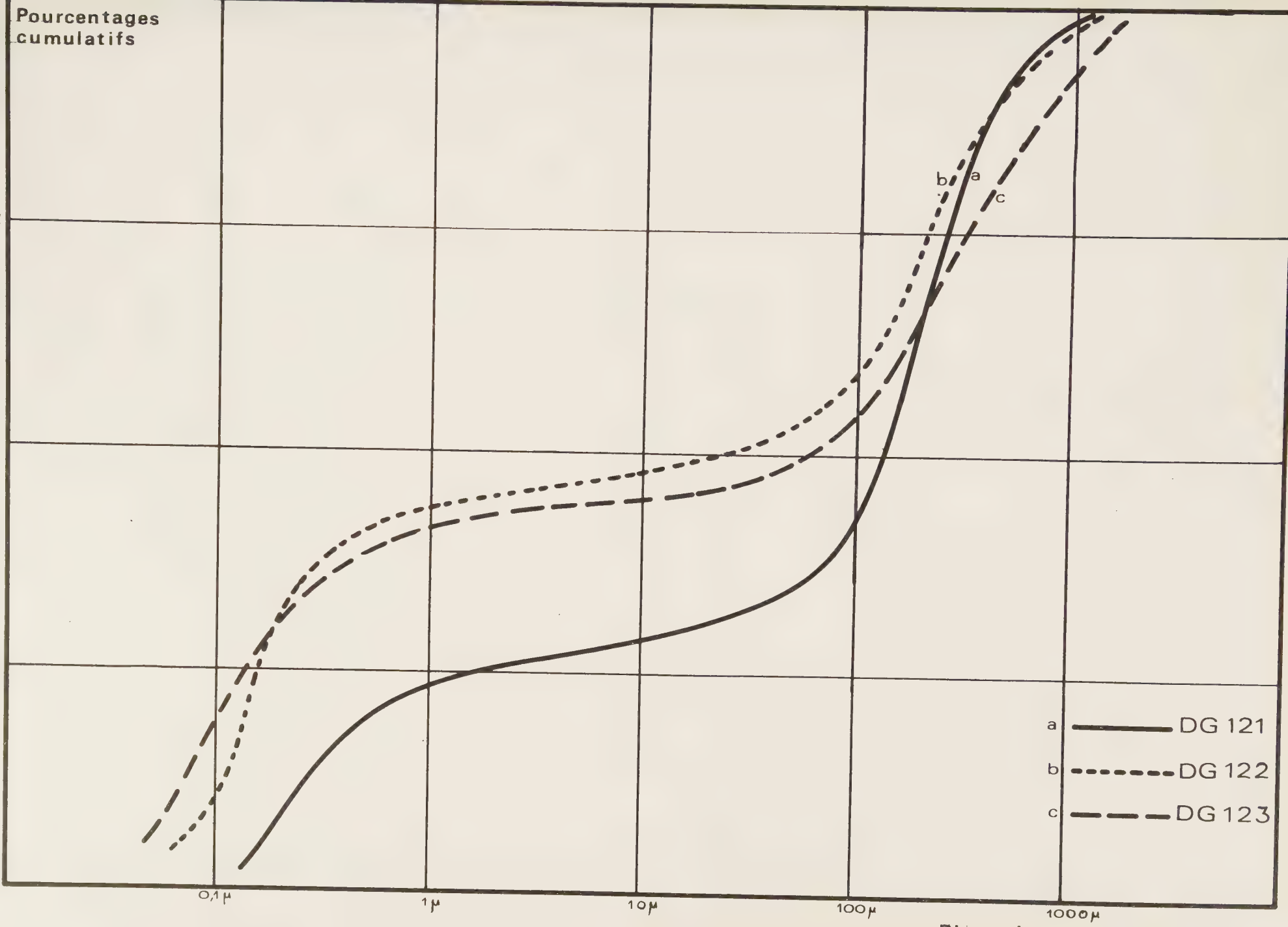


ferrallitique fortement désaturé de la Côte d'Ivoire



ferrallitique fortement désaturé de la Côte d'Ivoire





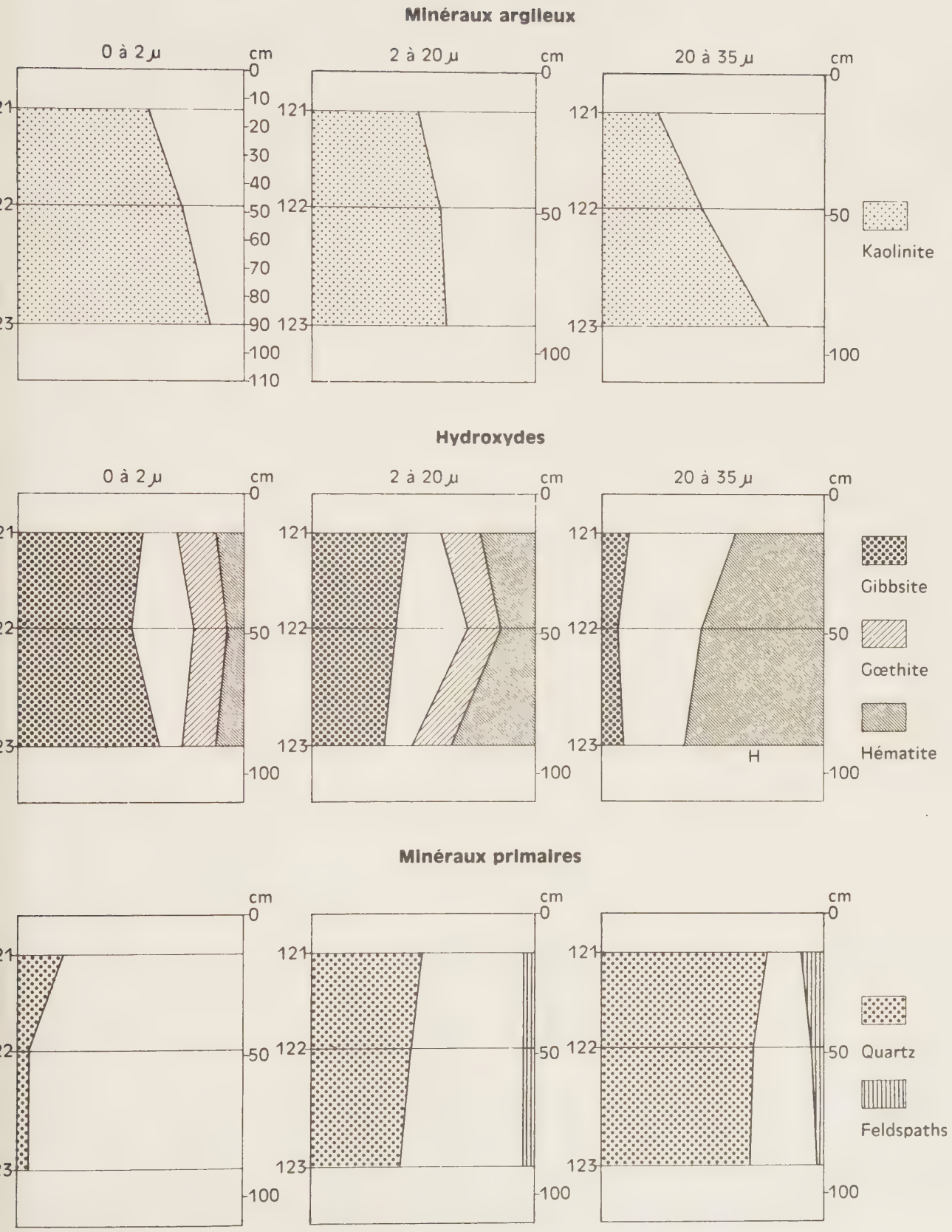
Courbes granulométriques cumulatives

Profil DG 12
(en nombre de grains comptés)

Profil DG 20
(en %)

Minéraux lourds de la fraction 50-160 µ
Sol ferrallitique fortement désaturé
Côte d'Ivoire

Minéraux lourds de la fraction 50-160 µ
(en %)
(Profil HY 8)
Sol ferrallitique fortement désaturé, induré
Cameroun



Sol ferrallitique fortement désaturé - Côte d'Ivoire

Le profil étudié peut se décrire de la façon suivante :

entre Gagnoa et Bouaflé, au sud de Sinfra, on observe un large plateau recouvert de sols ocres rouges (végétation forêt claire), la roche mère est constituée par une lentille granitique.

N° échantillon	Profondeur en cm	
DG 121 (0-15cm)	0-25 cm	: brun ocre, sablo-argileux, friable, un peu humifère
DG 122 (25-70 cm)	25-40 cm	: ocre, argilo-sableux, un plastique, très riche en racines.
	40-70 cm	: ocre jaune, argileux, structure polyédrique, un peu humide
DG 123 (80-100 cm)	80 cm	: ocre jaune, argileux, de plus en plus compact, petits grains de quartz noyés dans l'argile
	100 cm	: horizon gravillonnaire, très quartzeux.

Topographie : très légèrement vallonnée
Climatologie : 1500 mm avec 4 mois de saison sèche
Matériau originel : granite
Localité : sud de Sinfra
Végétation et cultures : caféiers, cacaoyers.

22 - SOL FERRALLITIQUE FORTEMENT DESATURE DE COTE D'IVOIRE

221 - Description et caractéristiques.

Ce profil qui comprend quatre horizons a été décrit également par B. DABIN dans la région de Man-Danané parmi les sols ocres ferrallitiques très lessivés, et plus précisément parmi les sols ocres jaunes. Ce sont des sols de régions assez planes fortement marqués par l'hydromorphie en profondeur.

Celle-ci favorise le phénomène d'érosion et de rajeunissementdu profil. Ces sols sont généralement des sols assez graveleux très humides en saison de pluie et dont l'évolution ferrallitique est ralentie par l'absence du drainage

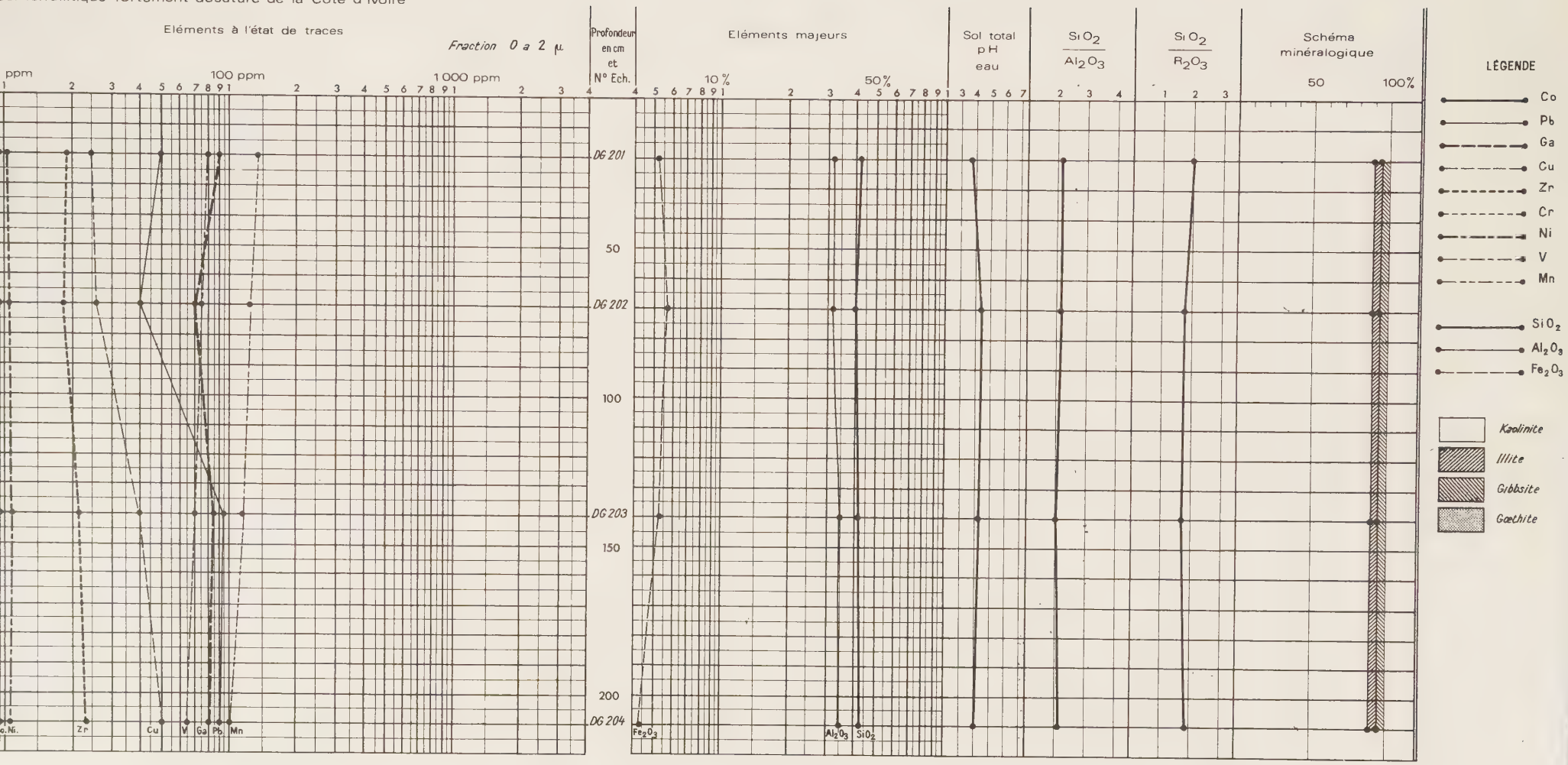
Ce caractère d'hydromorphie est typique dans cette zone de la Côte d'Ivoire, mais se manifeste surtout dans les sols formés sur schistes. Le profil que nous avons étudié ici admet comme roche mère une charnockite où le caractère sol jeune et graveleux domine. Les propriétés physiques peuvent être moyennes en surface (en raison de la teneur moyenne en matière organique), mais généralement très médiocres à la base du profil.

Dans la région de Man, on rencontre ces sols ocres jaunes lorsque la pente est faible. On les observe soit à une altitude de 600 mètres où ils constituent des plateaux recouverts de savane, soit en piedmont à une altitude de 300 à 350m.

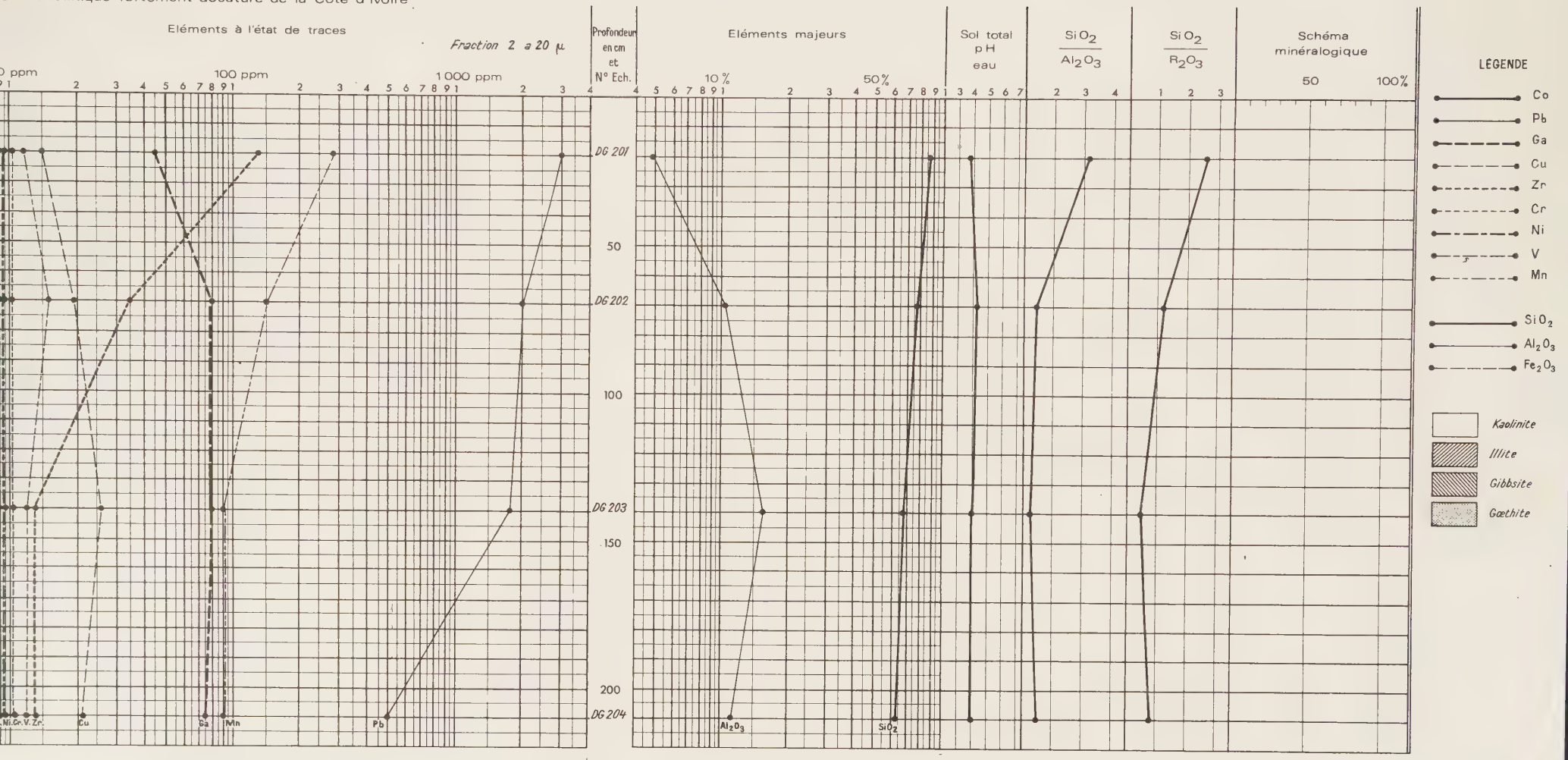
B.DABIN décrit le profil étudié de la façon suivante:
Sols de piedmont- 350 m d'altitude,route Man-Danané

N° échantillon	Profondeur en cm	
DG 201 (0-20 cm)	0-40	: beige-brun, sablo-graveleux , peu argileux
DG 202 (70 cm)	40-100	: ocre clair, sablo-graveleux, un peu argileux, nombreux grains de quartz très meuble
DG 203 (135 cm)	100-200	: ocre jaune, passage à l'arène quartzeuse, légèrement argileuse
DG 204 (190 cm)	200-500	: arène granitique blanche.La couleur en profondeur de ces sols varie de 10 YR 6/4 à 10 YR 8/4

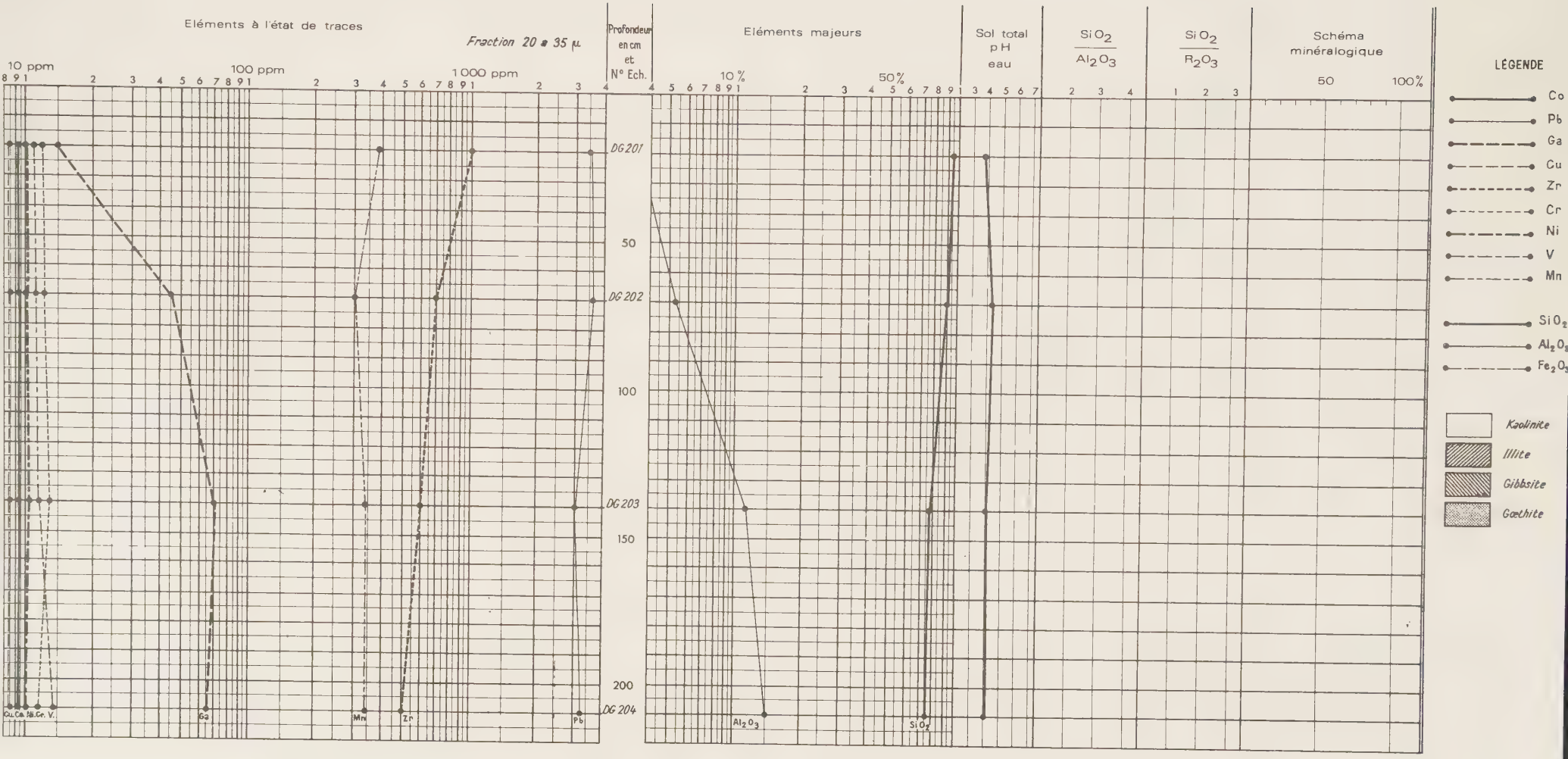
Sol ferrallitique fortement désaturé de la Côte d'Ivoire



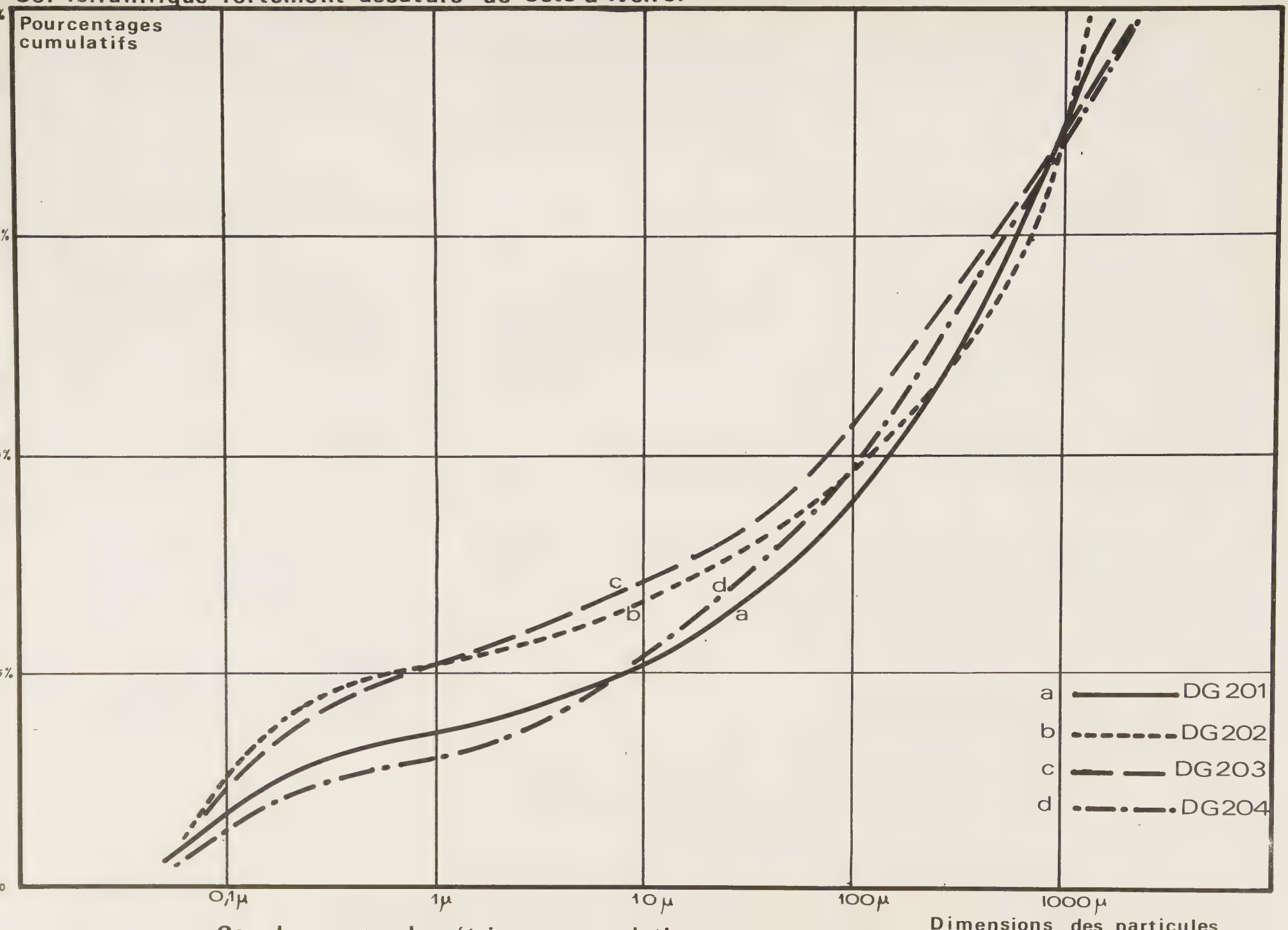
Sol ferrallitique fortement désaturé de la Côte d'Ivoire

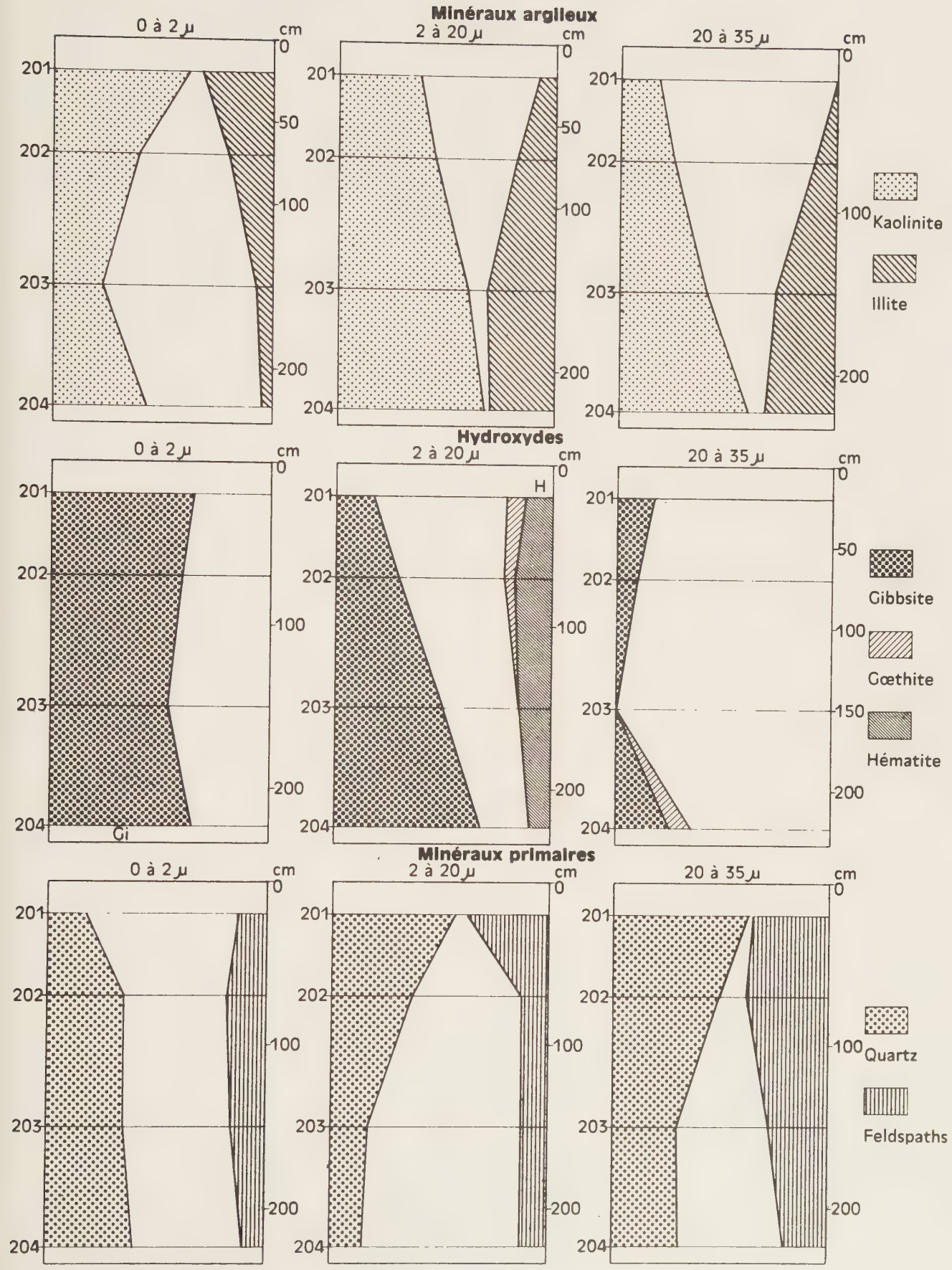


Sol ferrallitique fortement désaturé de la Côte d'Ivoire



Sol ferrallitique fortement désaturé de Côte d'Ivoire.





Sol ferrallitique fortement désaturé - Côte d'Ivoire

Topographie : légèrement vallonné- haut de pente
Climatologie : 1500 mm avec 4 à 5 mois de saison sèche
Matériau originel : granite
Localité ; route de Man à Danané
Végétation et culture : caféiers, palmiers.

23. SOL FERRALLITIQUE FORTEMENT DESATURE INDURE DU CAMEROUN.

231 - Description et caractéristiques.

Ce profil qui comprend sept horizons a été décrit en 1965 par F.X. HUMBEL au Cameroun, sur la route de Yaoundé à M balmayo. Il s'agit d'un talus de 8 métres dont la partie supérieure a été décapée sur 1 mètre environ. D'après l'auteur les horizons A manquent et probablement la partie supérieure de B.

F.X. HUMBEL décrit ce profil de sol ferrallitique fortement désaturé induré de la façon suivante :

Situation : longitude 11°52'
latitude 3°41'
altitude 680 m
Milieu d'une pente de 300 m. Nord ouest 15 %
Route de Yaoundé à Mbalmayo : PK 25

Roche-mère : gneiss micaschisteux grenatifère à 2 micas (série grenatifère de Yaoundé , complexe de base) Texture feuilletée ou litée à grain fin. Composition voisine des micaschistes mais avec feldspaths plus abondant . Quartz à extinction roulante ; oilgoclase, biotite et muscovite, grenats etdisthène en proportions voisines.

Prélèvements : (profondeurs comptées depuis le haut du talus)

HY	81	60-80 cm	85	580 -620
	82	180-200 -	86	580- 620(boule argileuse)
	83	340-360 -		
	84	440-460 -	87	roche décomposée vers 800 à 900 cm

Climatologie : pluviométrie voisine de 1600 mm

Conditions d'observations : fin de saison des pluies.

Description : (profondeurs mesurées depuis le haut du talus)

I) Horizon homogène.

0 - 100 cm Horizon rouge jaune 5 YR/ 4/8
texture sablo argileuse (sables fins ; les sables grossiers quartzeux sont souvent hyalins, anguleux, peu ou pas cariés).structure nuciforme (10 à 20 mm) bien développée (talus donnant une sous-structure polyédrique, 50 mm), agrégats cohérents mais friables à la main; revêtements argileux et logements lissés de petites concrétions. Petites concrétions d'1 à 3 mm environ, peu nombreuses, à patine noire, pâte brun-rouge, dures, arrondies, tachées en partie par la matrice.
Dans les derniers 40 cm, elles deviennent plus abondantes (horizon de G. LAPORTE).
Restes minéraux allongés : (1 à 5 mm): disthènes.Rares débris micacés blancs très fins.
Bonne porosité d'agrégats, porosité tubulaire peu développée.
Bonne pénétration des racines ; compacité moyenne.

A la partie inférieure on trouve aussi quelques éléments grossiers dispersés : quartz (5cm) morceaux de cuirasse (5 à 10 cm).

Passage brusque, peu festonné, mais se présentant à profondeur variable.

II <u>Horizon de concrétion</u> .

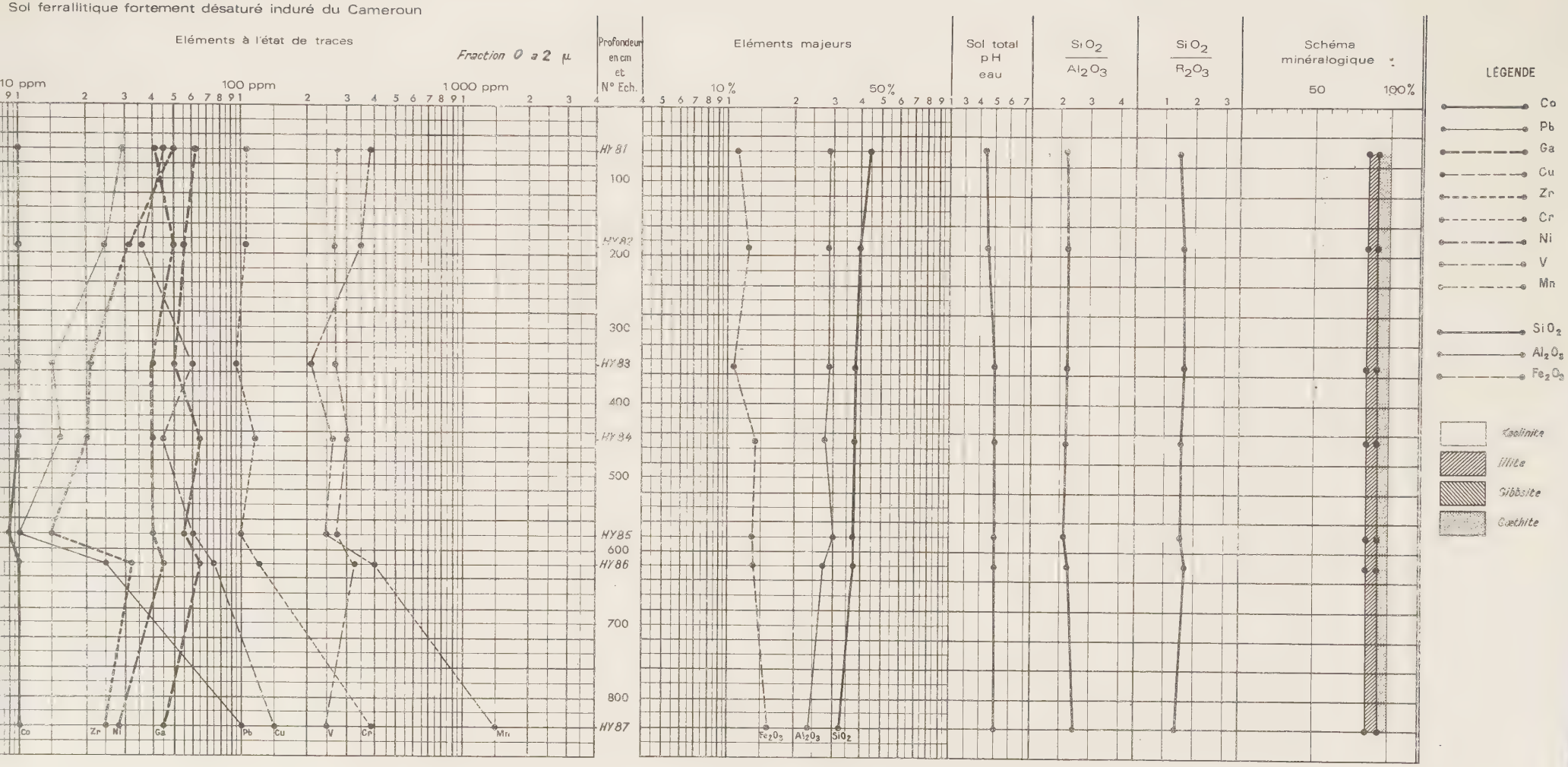
Cet horizon ne comporte pas nettement de niveau supérieur ; à éléments grossiers, mais on observe quelques éléments de ce type dans les 40 premiers cms :quartz ou quartzites, morceaux de cuirasse (5 à 10 cm).

100 - 500 Concrétions presque jointives non cimentées, inférieures au cm pour beaucoup ; les autres ne dépassent guère 2 à 3 cm et sont allongées dans deux directions(par exemple :(20 x 15 x 5 mm)
On observe ;

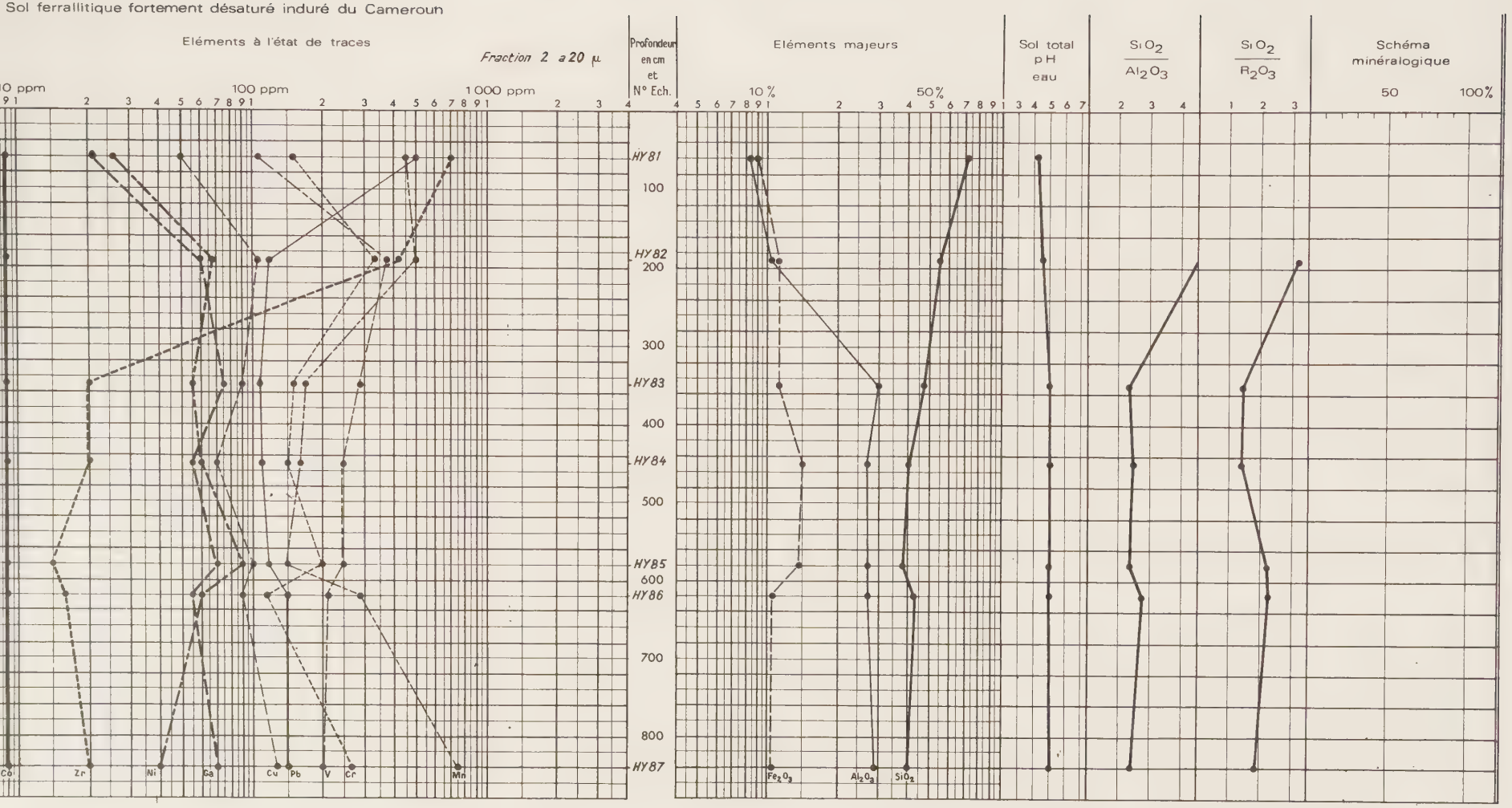
1) de vraies concrétions arrondies à surface brun-rouge à brun noir; pâte brun-noir vacuolaire , ni cuticule, ni patine; elle sont dures et se brisent sans s'écraser et contiennentde fins éclats de quartz.

2) des morceaux de roche ferrugineuse, moins durs, à litage encore visible et de forme irrégulière.

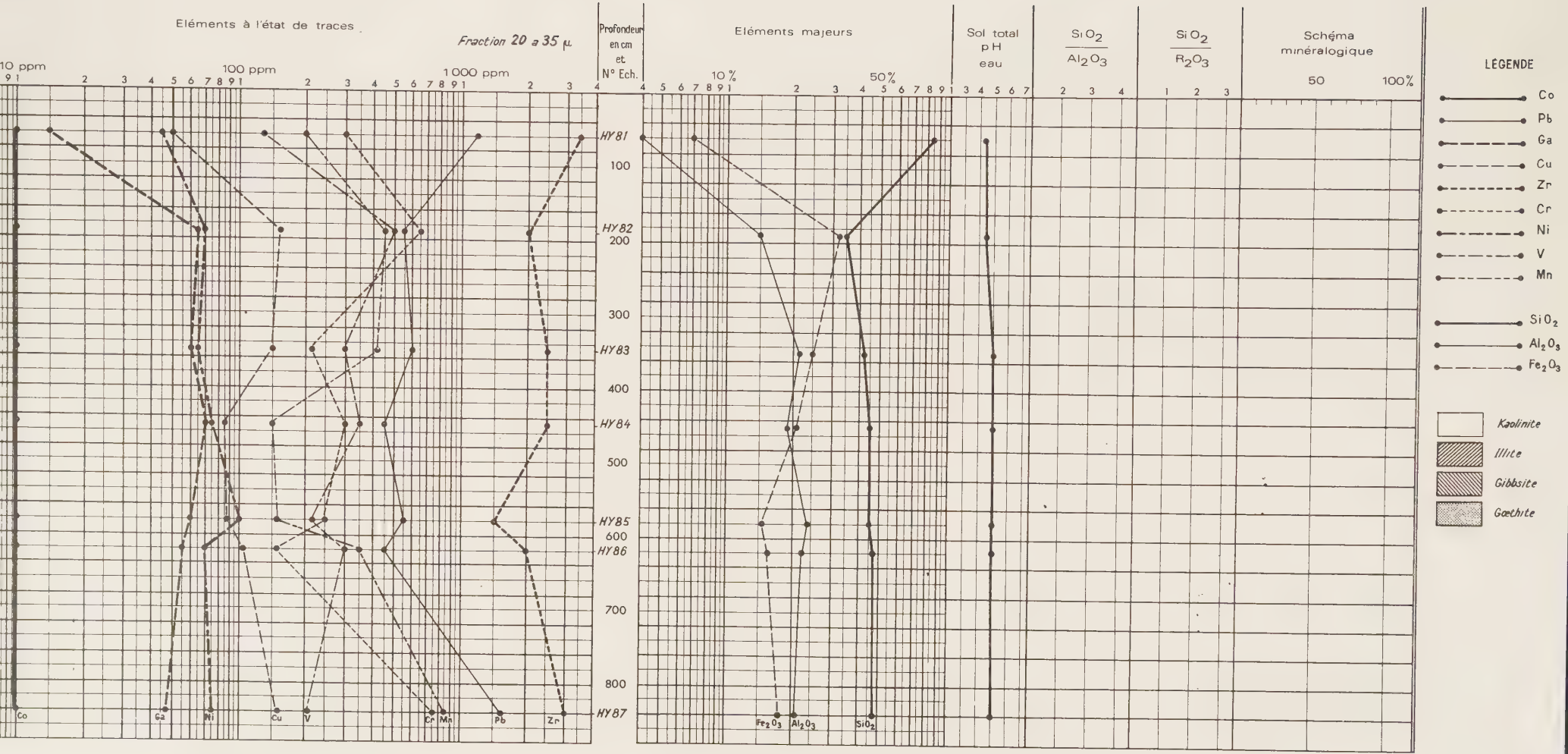
Sol ferrallitique fortement désaturé induré du Cameroun



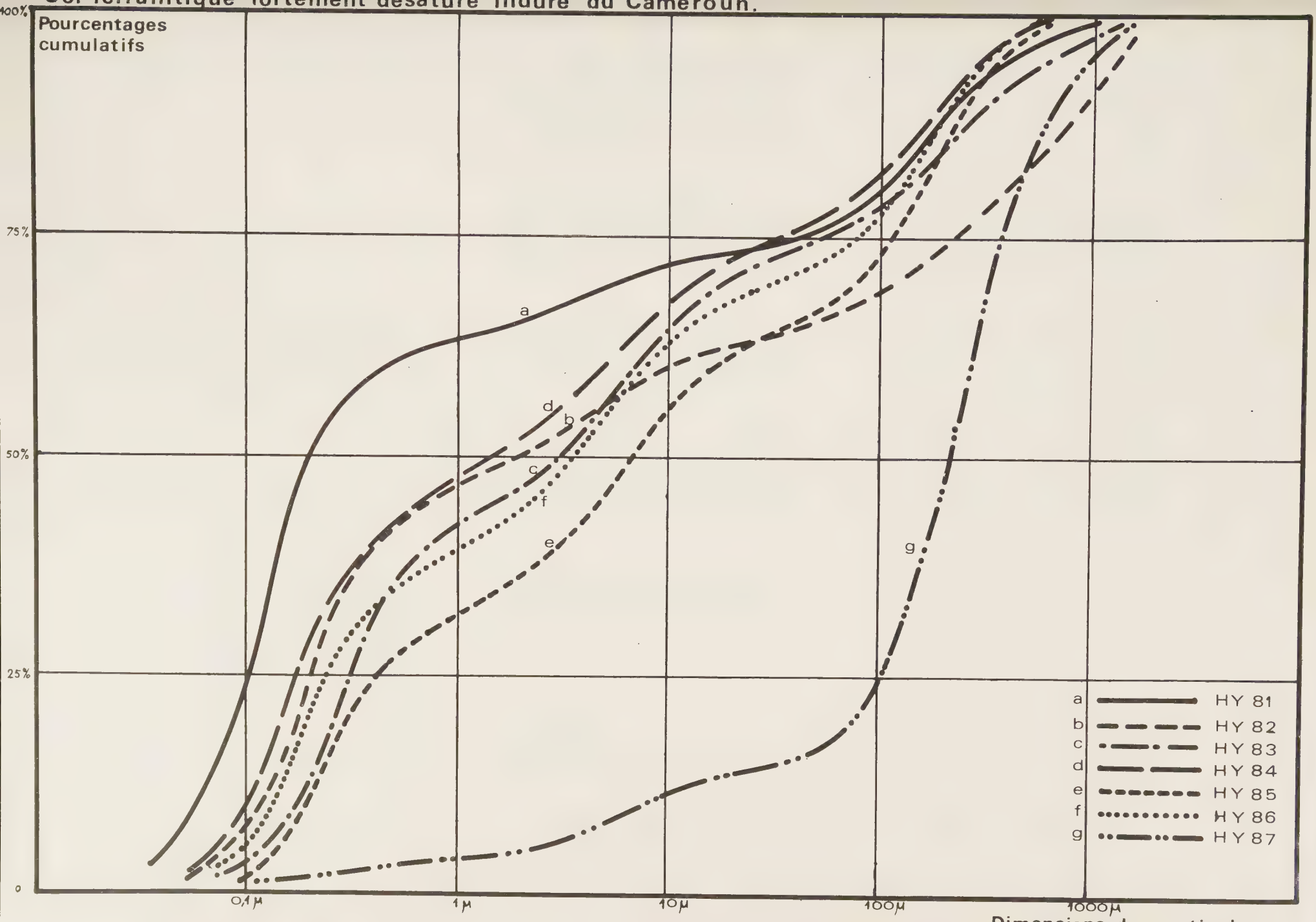
Sol ferrallitique fortement désaturé induré du Cameroun



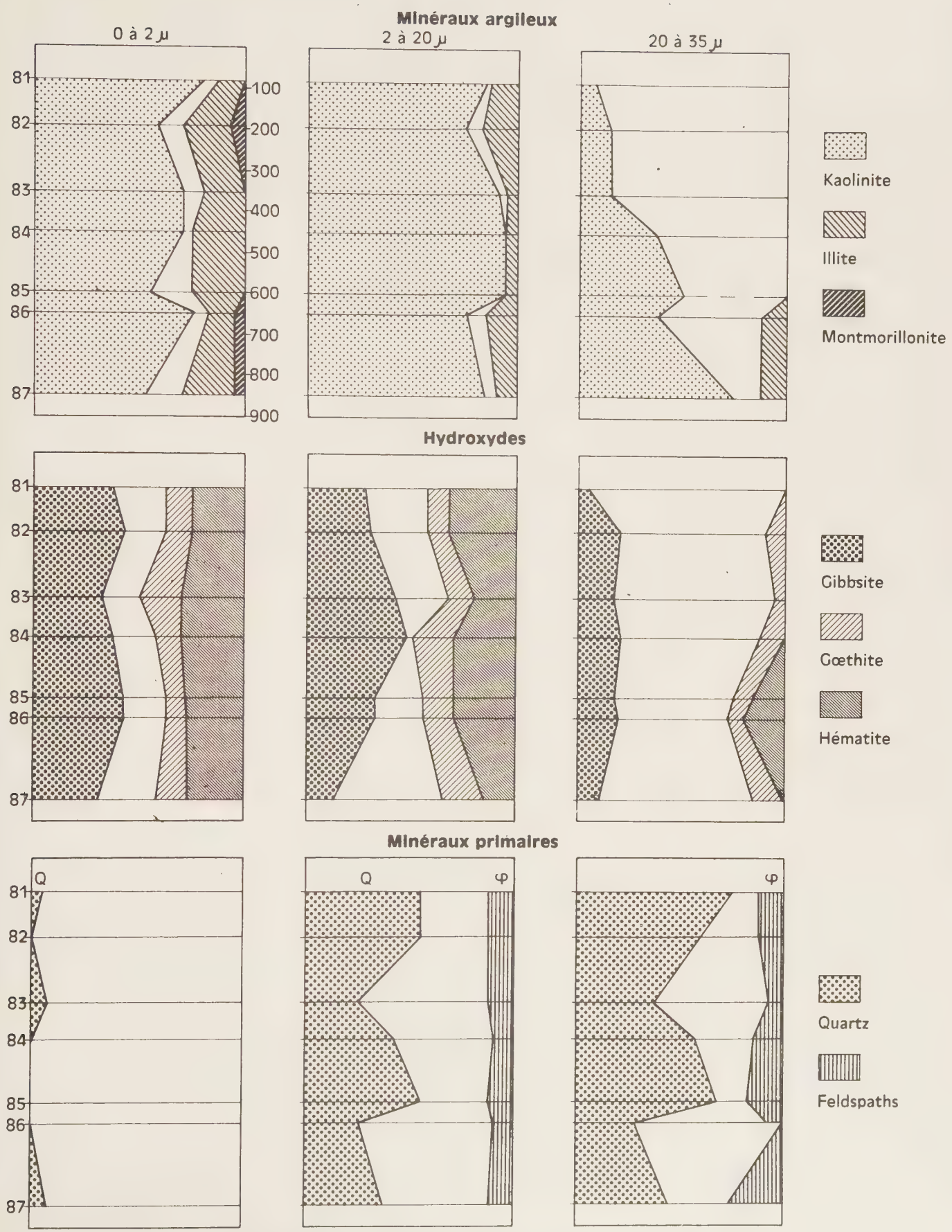
Sol ferrallitique fortement désaturé induré du Cameroun



Sol ferralitique fortement désaturé induré du Cameroun.



Courbes granulométriques cumulatives



Sol ferrallitique fortement désaturé, induré - Cameroun

- matrice très peu abondante rouge-jaune 5 YR 4/8 ; logements rouges 10 R 4/4 des concrétions.

- Filon de quartzite altéré en place vers 2,5m; égale densité des concrétions en haut et en bas. Nombreux morceaux de disthène légèrement ferruginisés.

250-400 La cohésion augmentant, passage à une carapace ; quelques petites taches jaunes bien délimitées ; puis apparition de zones blanc gris de roches altérées feuilletées ; la cohésion diminue ainsi que le pourcentage de concrétions.

Pas de feldspaths visibles, mais nombreux minéraux foncés même en dehors des zones de roche altérée.

III) Roche recomposée et roches structurées

400-800 Latéralement horizon bariolé rouge 2,5 YR 4/6 et jaune 10 YR 6/6 finement structuré polyédrique avec lissage de surface; texture finement sablo-argileuse. Petites concrétions (1 à 2 mm) rondes à patine noire (grenats)

- Poches d'horizon structuré au sein de roche décomposée mauve-violacée.

A partir de 5,5 m, nombreuses sphères de 10 à 20 cm de diamètre formées de cet horizon structuré ne présentant aucune trace de l'architecture initiale de la roche ; décomposition en auréoles de ces sphères , durcies, élastiques ; porosité tubulaire forte.

800 Roche décomposée, feuilletée, finement quartzeuse, très micacée, avec quelques grenats ; pas de sable grossier , feldspaths altérés gris_blancs.

<u>CLASSIFICATION</u> Sol ferrallitique typique induré en carapace sur gneiss micaschisteux.

- horizon concrétionné épais, très riche en pseudo concrétions.

CHAPITRE III

LES SOLS FERRALLITIQUES MOYENNEMENT DESATURES.

31 SOL FERRALLITIQUE MOYENNEMENT DESATURE DE MADAGASCAR.

311 - Description et caractéristiques :

Ce profil qui comprend 6 horizons a été décrit en 1966 par J. HERVIEU à Madagascar aux environs du canton de Fanjakama, près du village d'Ambalamarina. Il s'agit d'un profil très épais, comme la plupart des sols ferrallitiques : on n'atteint pas la roche mère à une profondeur de 10 mètres, l'horizon de profondeur étant constitué essentiellement par l'arène granitique. J.HERVIEU en fait la description suivante :

Situation	: environs du canton de Fanjaka, près du village d'Ambalamarina. X = 448 Y = 545,5 Z = 1.150 m
Climat	P = 1.215 mm T = 18°5
Unité géomorphologique	Relief de hautes terres à dissection profonde avec dômes rocheux en voie de dégagement.
Végétation	Pseudo-steppe à Aristida sp.
Topographie	Pente très forte (30 à 35°).Erosion en terrassettes. Au sommet de la colline, dalles rocheuses en voie de dénudation. Le profil est observé dans un "lavaka".
Roche-mère	Granite de l'Isandra types Midongy-Befody)Système du Vohibory)à caractère stratoïde; alcalin (1) rose à grain fin.

(1) D'après A. EMBERGER (1955) p.70, la composition du granite type Midongy est la suivante :en % SiO_2= 74,6, Al_2O_3 = 12,0 Fe_2O_3= 2,86.

Morphologie :

0 à 15 cm : Brun jaune (Munsell à sec : 5 YR-5/2, humide: 7,5 YR- 3/2, assez humifère, assez durci. Argilo-sableux, structure grumeleuse à polyédrique fine. Nombreuses radicelles, forte cohésion, porosité plutôt faible.

15 à 40 cm : rouge brun clair (Munsell à sec 10 R -5/4, humide 2,5 YR 4/4)peu humifère, tassé et durci . Argileux, structure massive, secondairement polyédrique fine. Quelques taches d'humus sur le trajet de racines, enracinement faible, cohésion moyenne.

0,40 à 1,75 : rouge vif, Munsell à sec : 10 R -5/8, humide : 10 R -4/8) avec dessication en prismes sur la paroi d'érosion. Argileux, structure polyédrique fine, assez friable, très ferrugineux.Porosité moyenne, cohésion plutôt faible, enracinement plutôt faible.

1,75 à 3 m : horizon de transition, jaunâtre (Munsell à sec: 2,5 YR -6/6, humide : 2,5 YR-5/8) un peu micacé, à structure fondue, argilo-sableux, kaolinisé.

3 à 4,5 : roche altérée à structure originelle plus ou moins visible, jaunâtre, très micacée.

4 à 5m et plus : roche pourrie, à structure grenue encore bien visible, blanche ou rosée, très kaolinisée, friable.

Caractèristiques géochimiques :

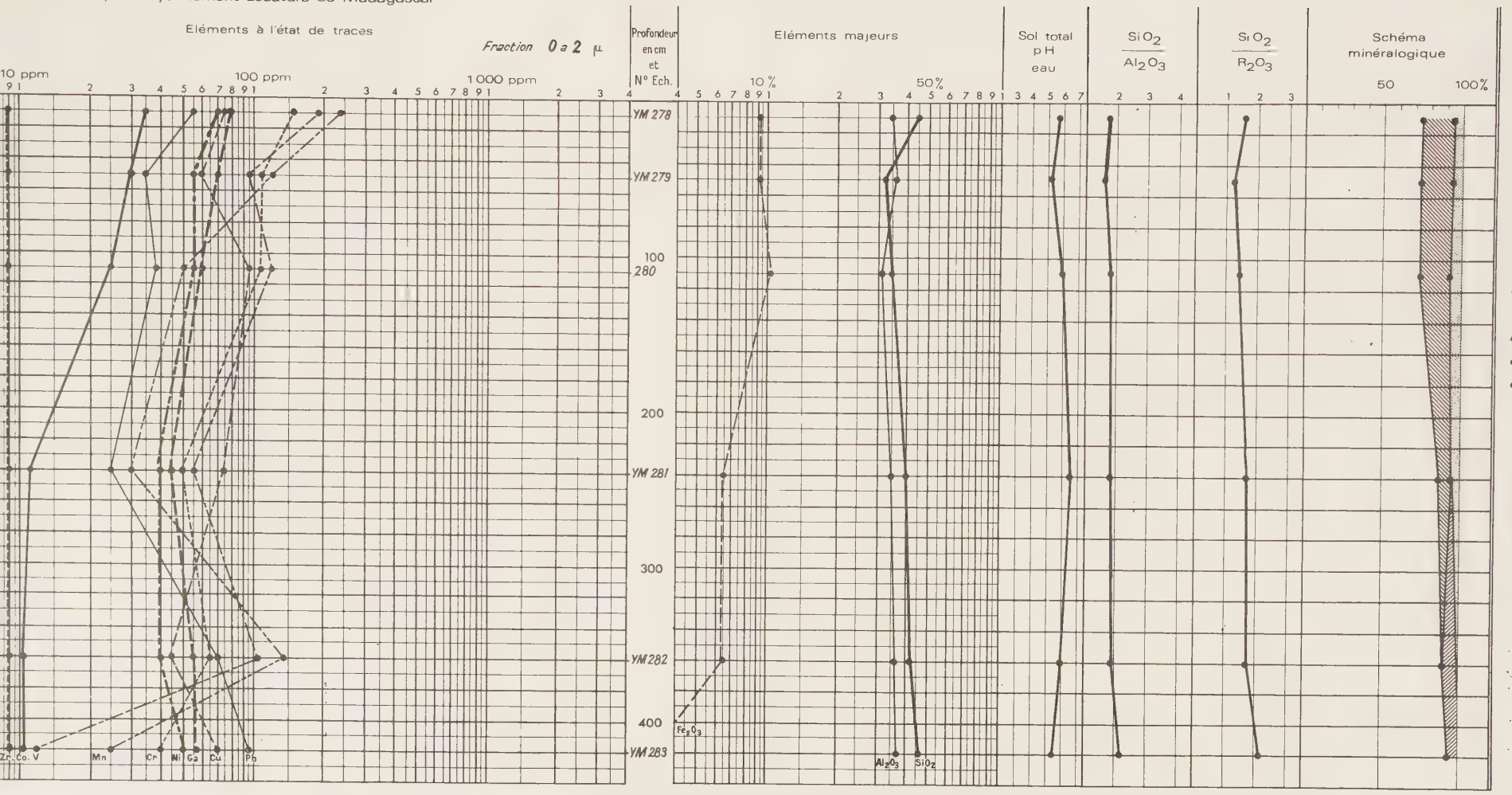
Réaction :

Le pH du sol est moyennement à faiblement acide (pH = 5,5 à 6,0).

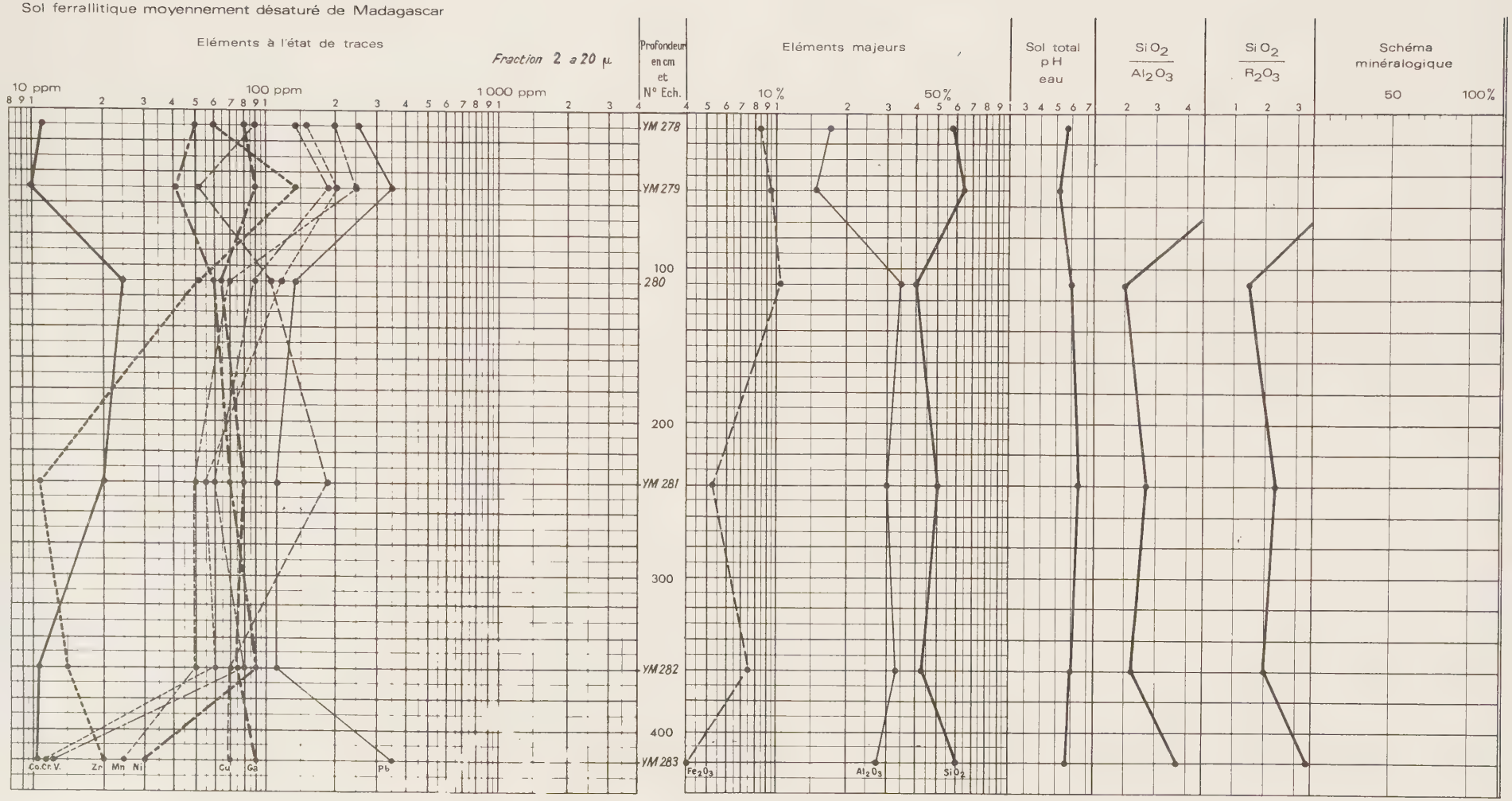
Granulométrie :

la fraction argileuse domine dans les horizons rubéfiés, la teneur étant très élevée dans l'horizon B (plus de 70 %). Cette différence du taux d'argile est d'ailleurs probablement dûe à un enrichissement en sables grossiers des horizons de surface par érosion en nappe plutôt qu'à la formation d'un horizon B textural par lessivage.

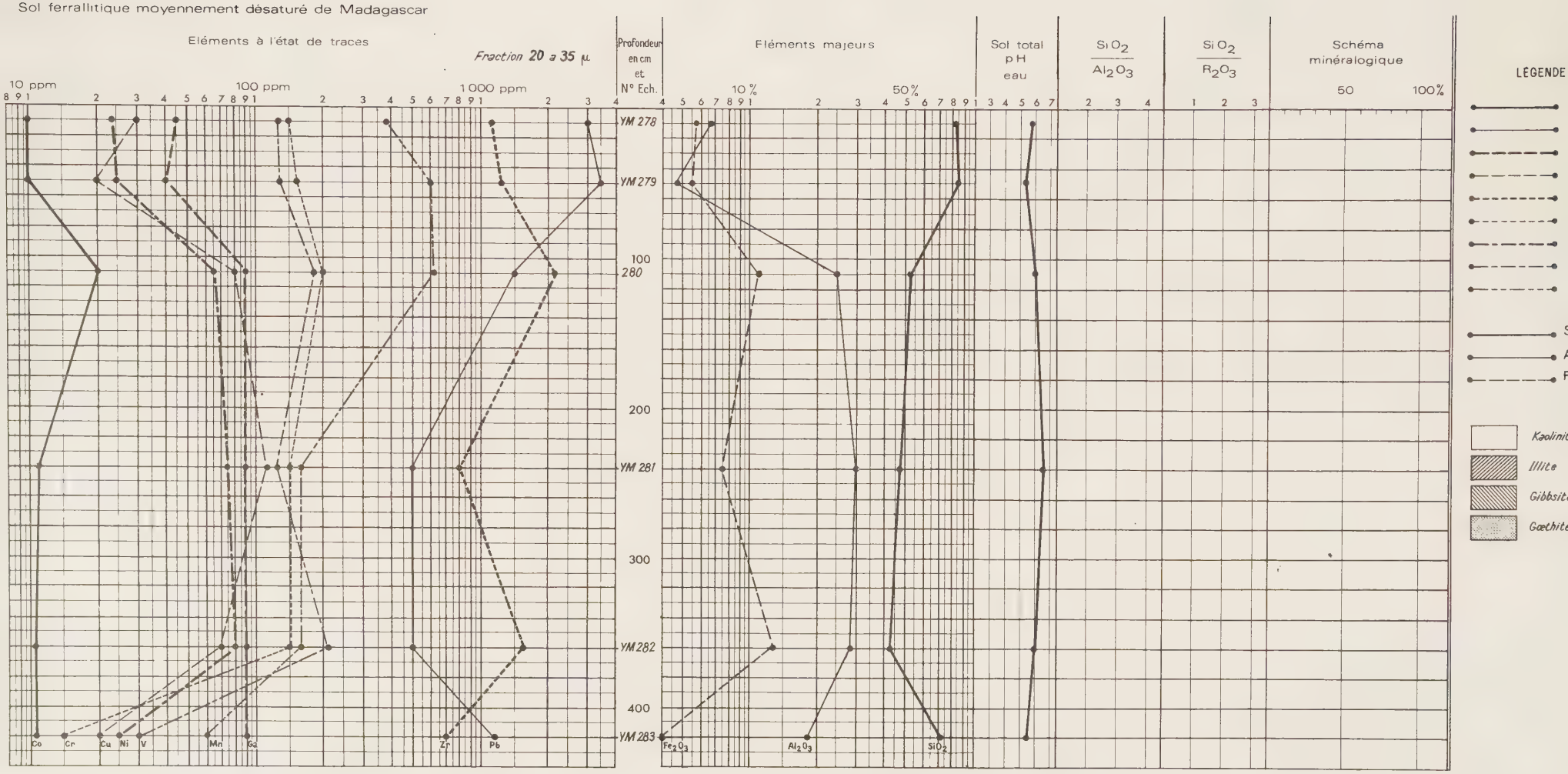
Sol ferrallitique moyennement désaturé de Madagascar



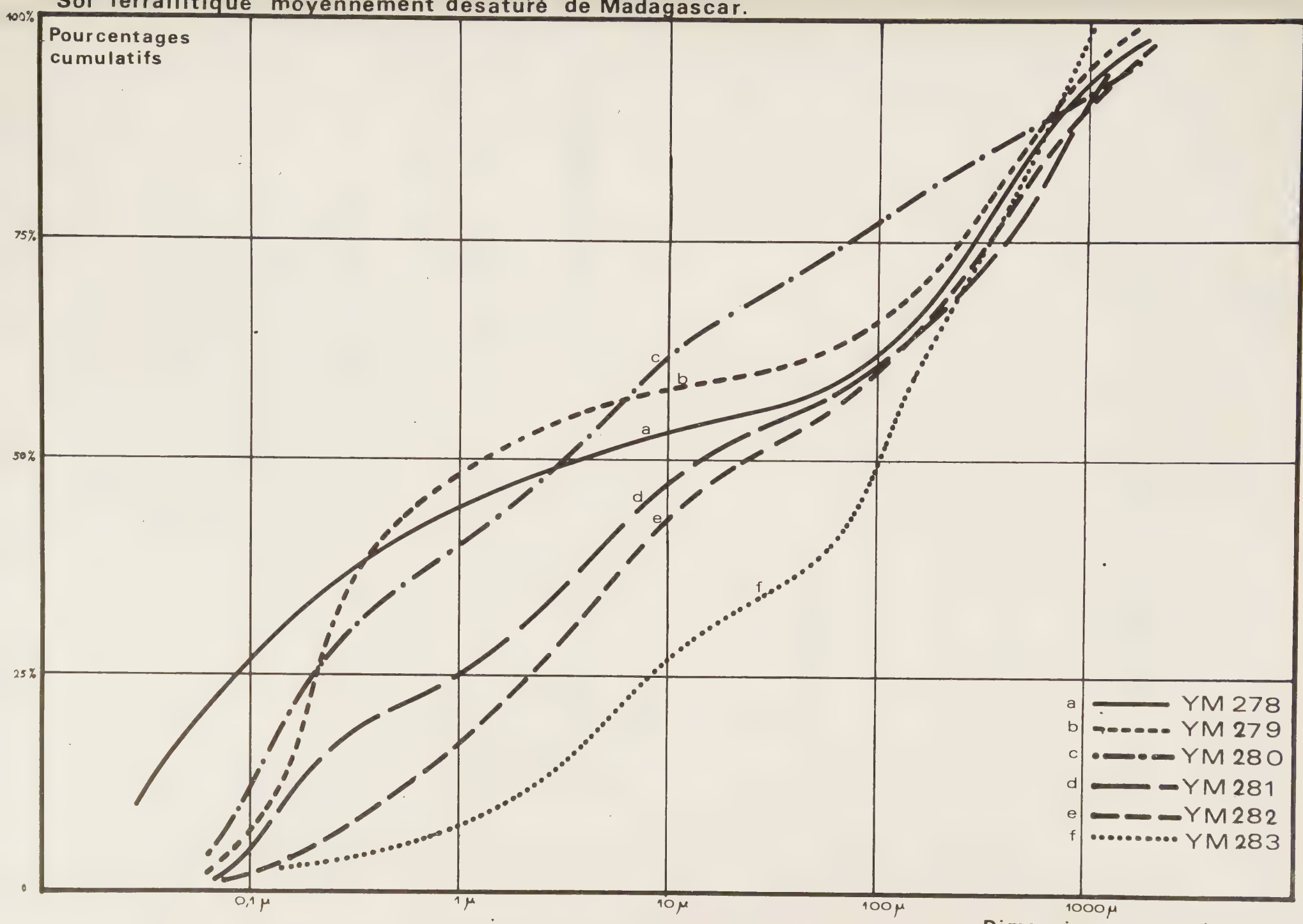
Sol ferrallitique moyennement désaturé de Madagascar



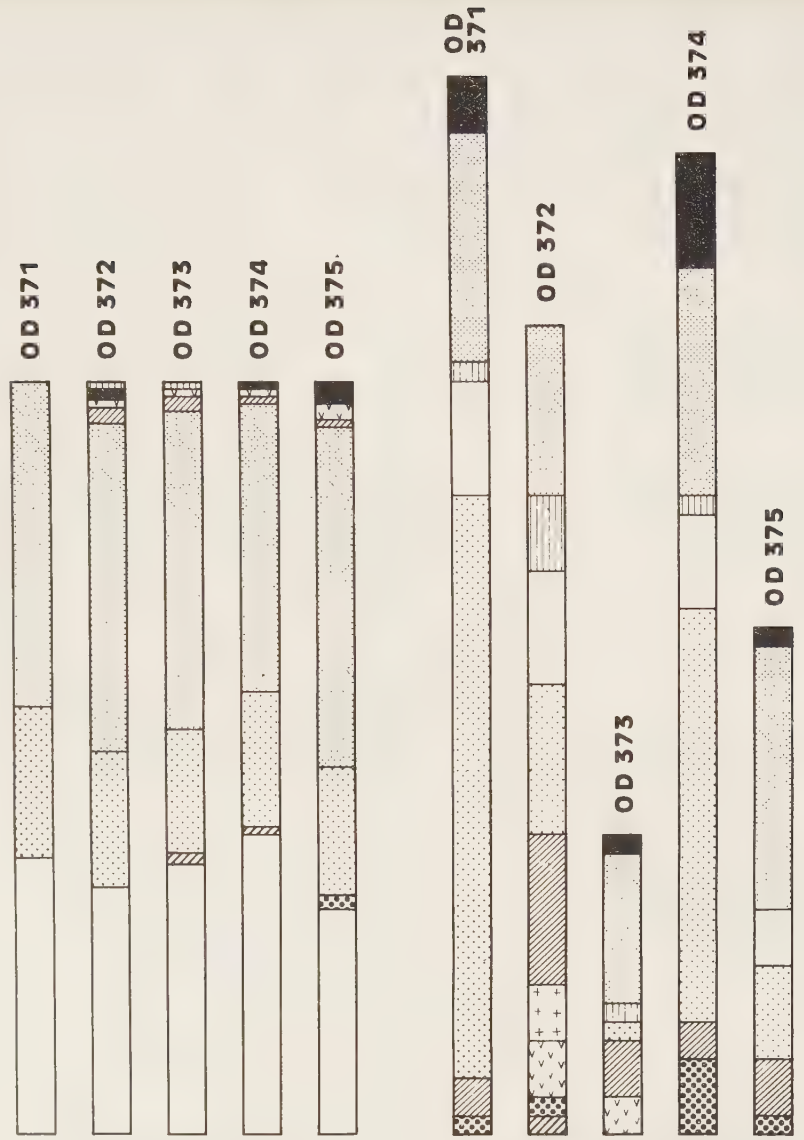
Sol ferrallitique moyennement désaturé de Madagascar



Sol ferralitique moyennement désaturé de Madagascar.



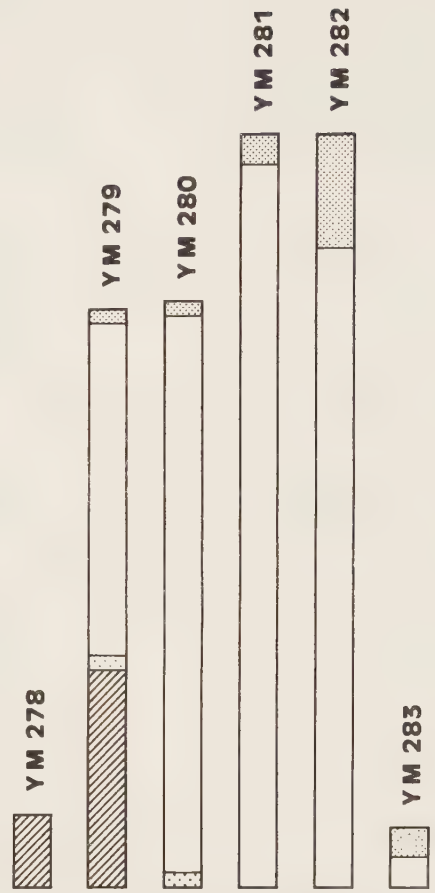
Courbes granulométriques cumulatives.



Minéraux lourds de la fraction 50-160 µ
(en %)

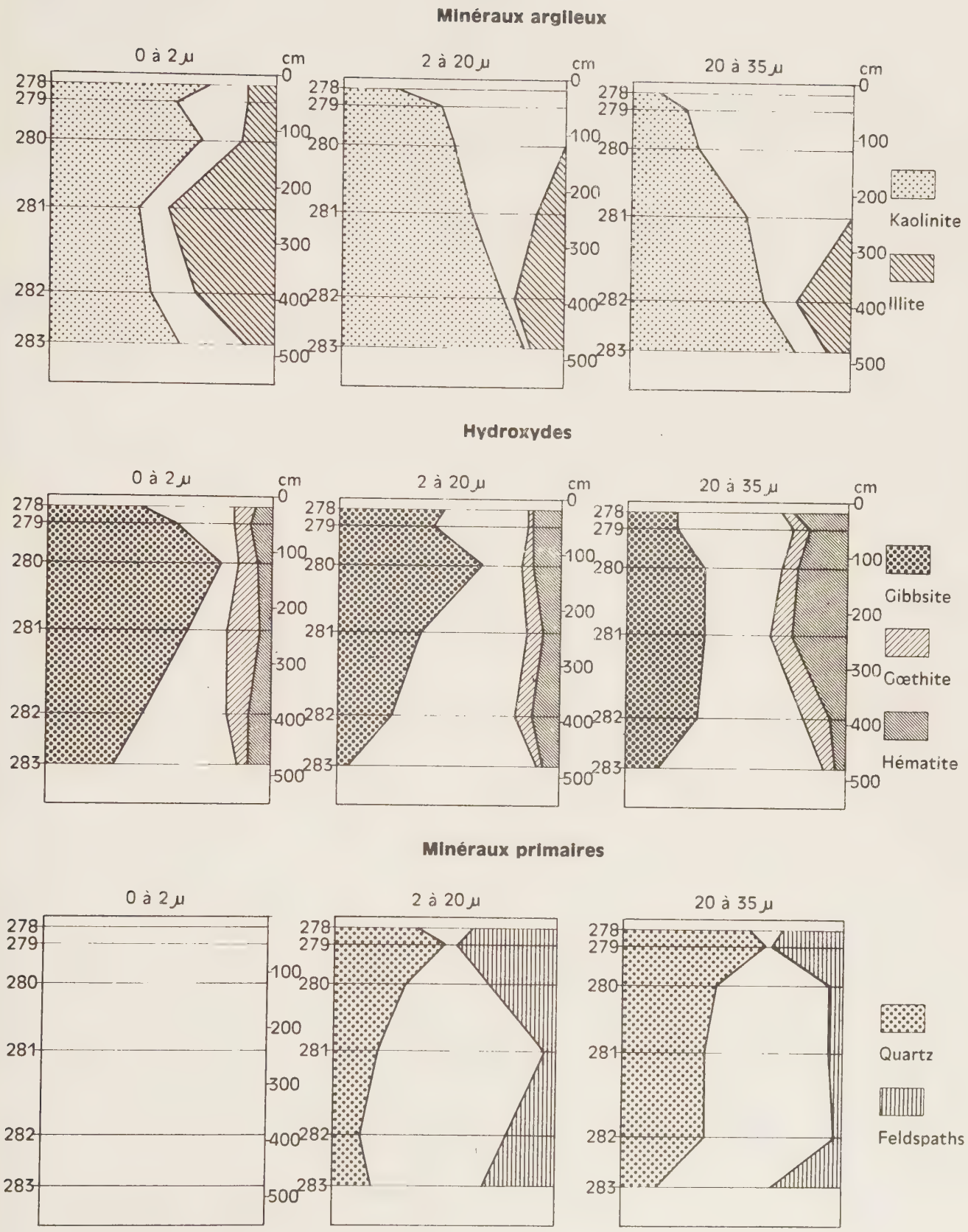
Minéraux lourds de la fraction 160-315 µ
(en nombre de grains comptés)

(Profil OD 37)
Sol ferrallitique moyennement désaturé, remanié
République Centrafricaine



Minéraux lourds de la fraction 50-160 µ
(en nombre de minéraux comptés)

(Profil YM)
Sol ferrallitique moyennement désaturé - Madagascar



Sol ferrallitique moyennement désaturé - Madagascar

La fraction limoneuse faible dans le sol augmente dans la roche altérée, et le rapport limon (2-20 microns)/argile passe de 0,05 dans le sol rubéfié à 0,35 puis 1;5 dans l'arène d'altération . La teneur en sables assez importants en surface (ruissellements) passe par un minimum pour devenir prédominante en profondeur dans la roche altérée (65 à70 %)

Matière organique :

Le taux de matière organique assez élevé dans l'horizon de surface (4,9 %) diminue très rapidement avec la profondeur. Cette matière organique est assez bien humifiée mais le rapport C/N demeure assez fort, voisin de 15.

Complexe absorbant :

Celui-ci est très pauvre en éléments échangeables dans les horizons supérieurs et le pourcentage de saturation ne dépasse pas 35 %.

Les réserves minérales sont faibles.Dans le sol, le rapport SiO_2/Al_2O_3 augmente de la surface en profondeur et varie entre 1,2 et 1,9. L'examen aux rayons X de la fraction argileuse montre que celle-ci est constituée dans tout le profil par de la kaolinite avec des traces d'un édifice à 10 Å (biotite) dans la roche altérée. La gibbsite est présente dans tous les horizons rubéfiés du profil. On en trouve seulement des traces dans l'horizon de transition, et elledisparaît dans la roche altérée où la kaolinite constitue l'essentiel de la fraction argileuse avec un peu de goethite et des traces d'illite

Le rapport SiO_2/Al_2O_3 dans la fraction argileuse est le plus souvent un peu inférieur à 2 : 1,8 et peut descendre jusqu'à 1,3 dans les horizons supérieurs.

32 SOL FERRALLITIQUE MOYENNEMENT DESATURE REMANIE DE LA REPUBLIQUE CENTRAFRICAINE .

321 - Description et caractéristiques:

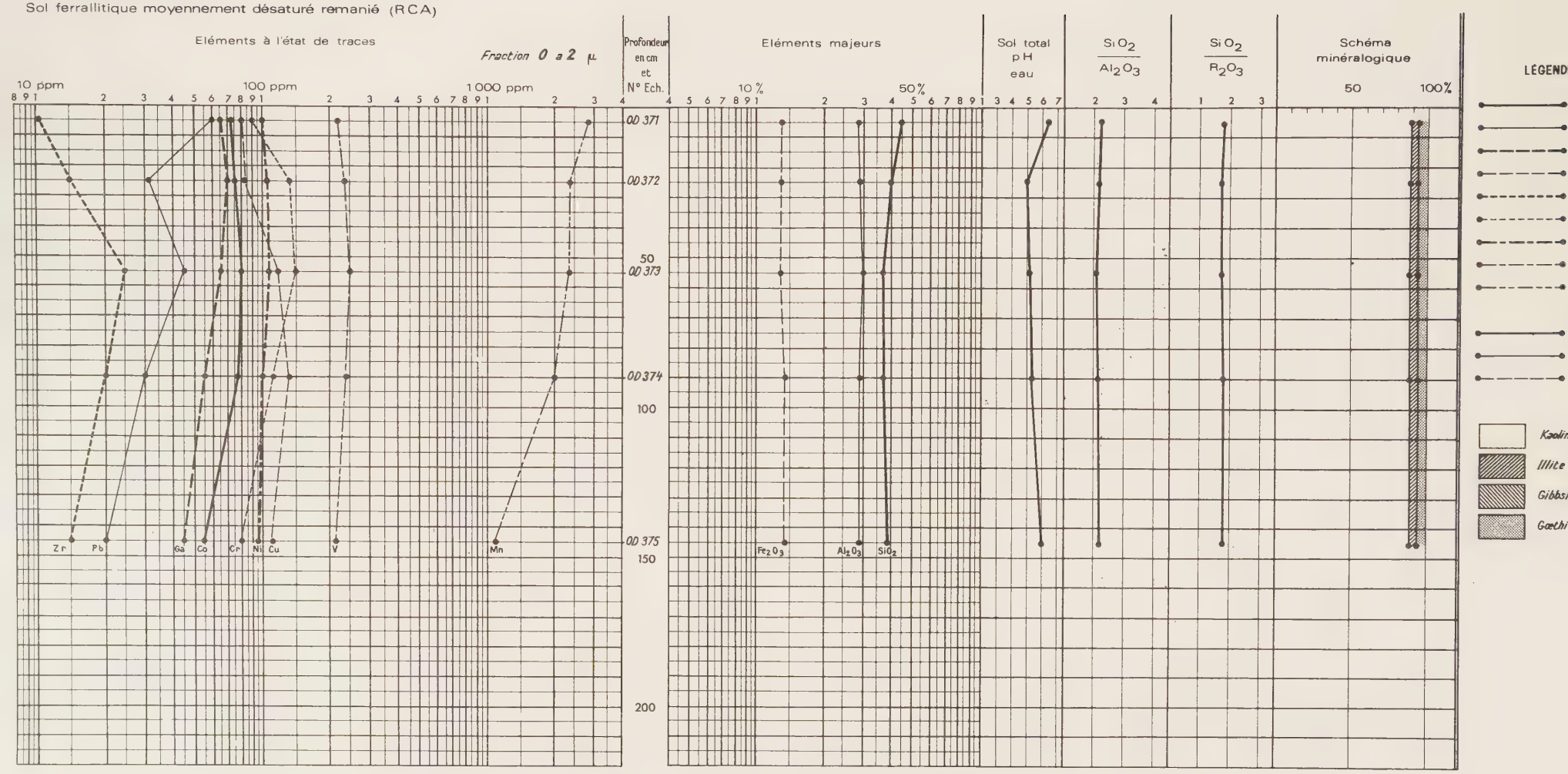
Ce profil qui comprend 5 horizons a été observé par Y. BOULVERT en 1965 dans le cadre de l'étude pédologique de la région de Bossangoa, à une vingtaine de kilomètres au sud de ce village dans la région de l'Ouham, localité du Bangba. L'horizon de profondeur est également représenté par l'arène granitique: débris d'une roche mère leucocrate, grenue, très altérée. Y. BOULVERT en a établi les description suivante :

Groupe : faiblement ferrallitique
Famille : charnockite
Topographie : 1/3 supérieur de pente 1/100 vers le sud
Climatologie : soudano guinéen
Matériau originel : charnockite
Sous -groupe : modale
Région : Ouham
Localité : Bangba (20 km sud Bossangoa)
Végétation : Savane à Burkea Africana et Parinari Curatellaefolia I C-IV-V
Coordonnées :
Lat. 6°13 N
Long. 17°27 E
Alt. 530 m

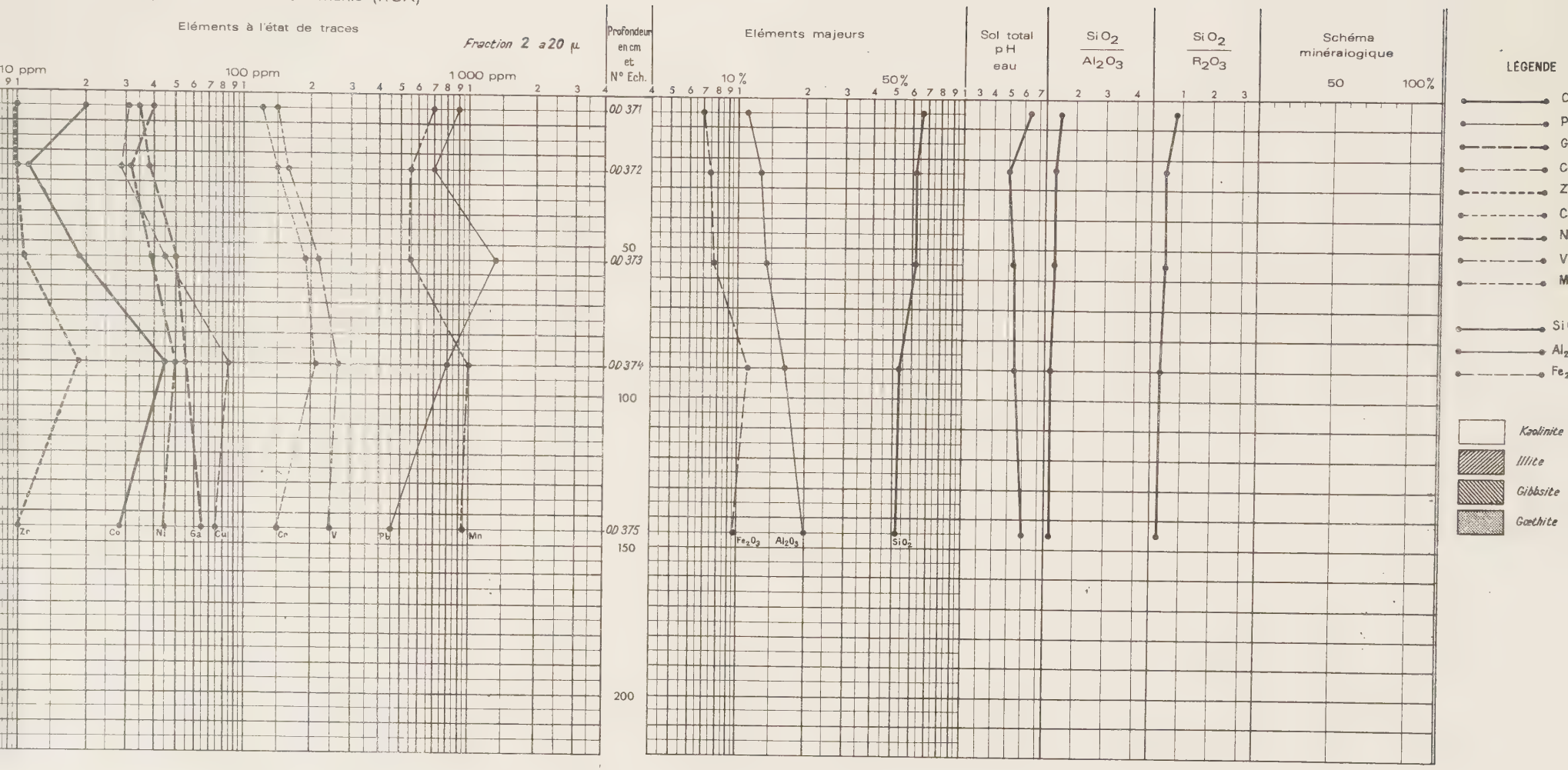
Echantillon	Profondeur	
OD 371	0 - 5 cm :	brun rouge très foncé (5 YR 2/2 sablo argileux .Structure polyédrique émoussée, assez mal développée à tendance grumeleuse. Cohésion assez faible. Poreux : macro-porosité biologique, microporosité tubulaire et semi-tubulaire.Cheveluracinaire abondant.

	11	
OD 372	15-22 cm	Transition distincte - contraste fort brun rouge foncé (2,5 5 YR 3/3 humide) argilo-sableux à sable grossiers. Structure polyédrique grossière bien développée. Cohésion bonne. Assez peu poreux ; macroporosité réduite . Microporosité ttubulaire et semi-tubulaire. Assez nombreuses racines mais chevelu racinaire réduit.
	22	
OD 373	45-55cm	Transition graduelle - contraste assez fort. Rouge foncé (2,5 YR 3/6). Argilo-sableux à sables grossiers et fins gravillons. Structure poluédrique grossière bien développée. Cohésion bonne, Plastique.Peu poreux : microporosité tubulaire et semi-tubulaire. Encore assez nombreuses racines.
	68	
OD 374	80-90cm	Transition distincte - contraste fort.Rouge foncé (2,5 YR 3/6). Horizons gravillonnaires avec taches et concrétions noires entourées d'un cortex rouge assez dur .Les gravillons sont ∠1cm ocre jaune tendre, quartz anguleux nombreux parfois en petits filonets. Structure polyédrique grossière bien développée. Très peu poreux : microporosité tubulaire fin. Racines rares.
	140	Transition progressive - contraste fort.
OD 375	145-150	brun rouge foncé (2,5 YR 3/4 bariolé de jaune ,noir, ocre rouge, il s'agit des débris d'une roche mère leucocrate, grenue, très altérée.
	150 cm	Structure polyédrique grossière bien développée . Peu poreux: microporosité tubulaire dans les roches arileuses rouges. Racines rares.

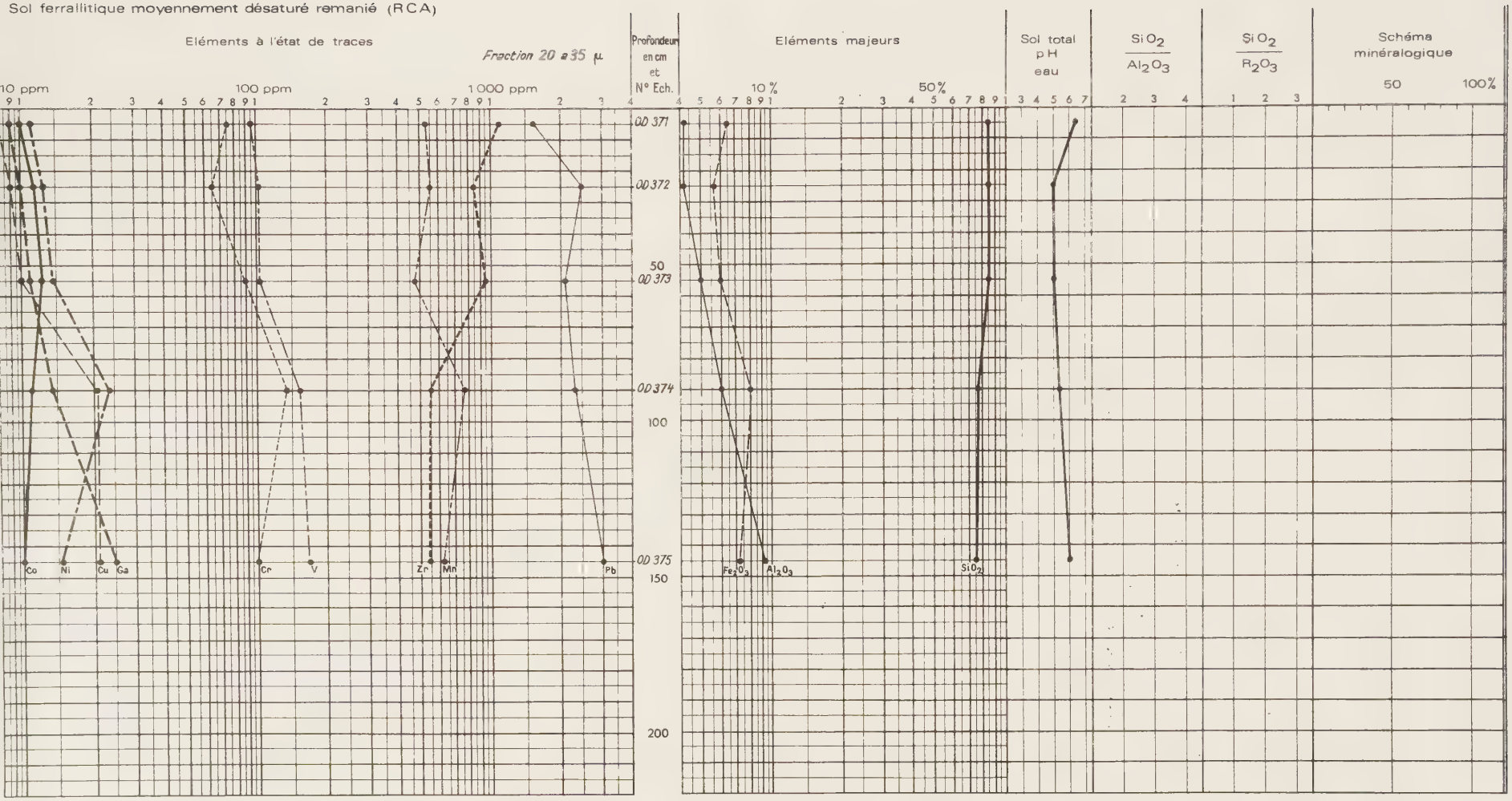
Sol ferrallitique moyennement désaturé remanié (RCA)



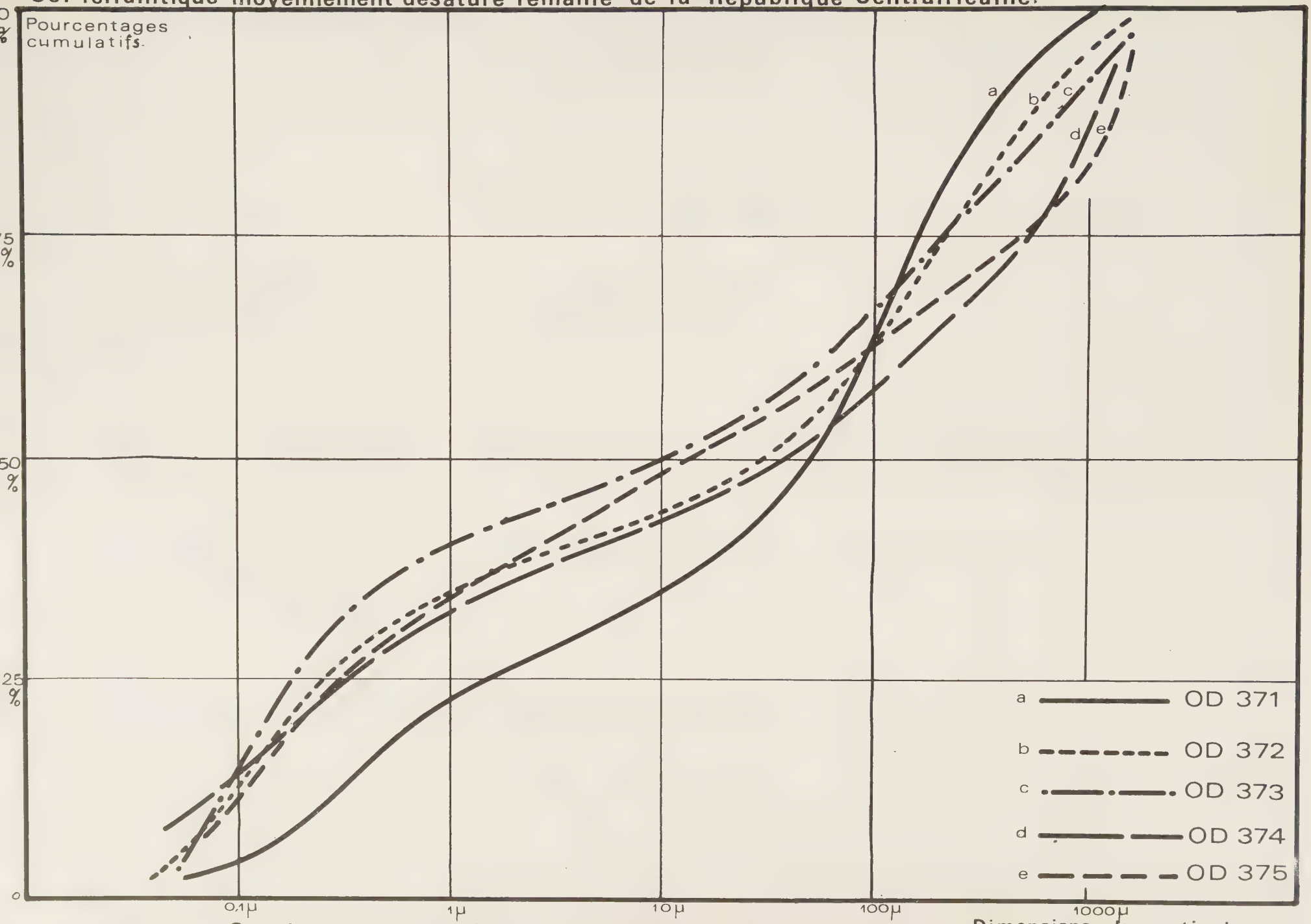
Sol ferrallitique moyennement désaturé remanié (RCA)



Sol ferrallitique moyennement désaturé remanié (RCA)

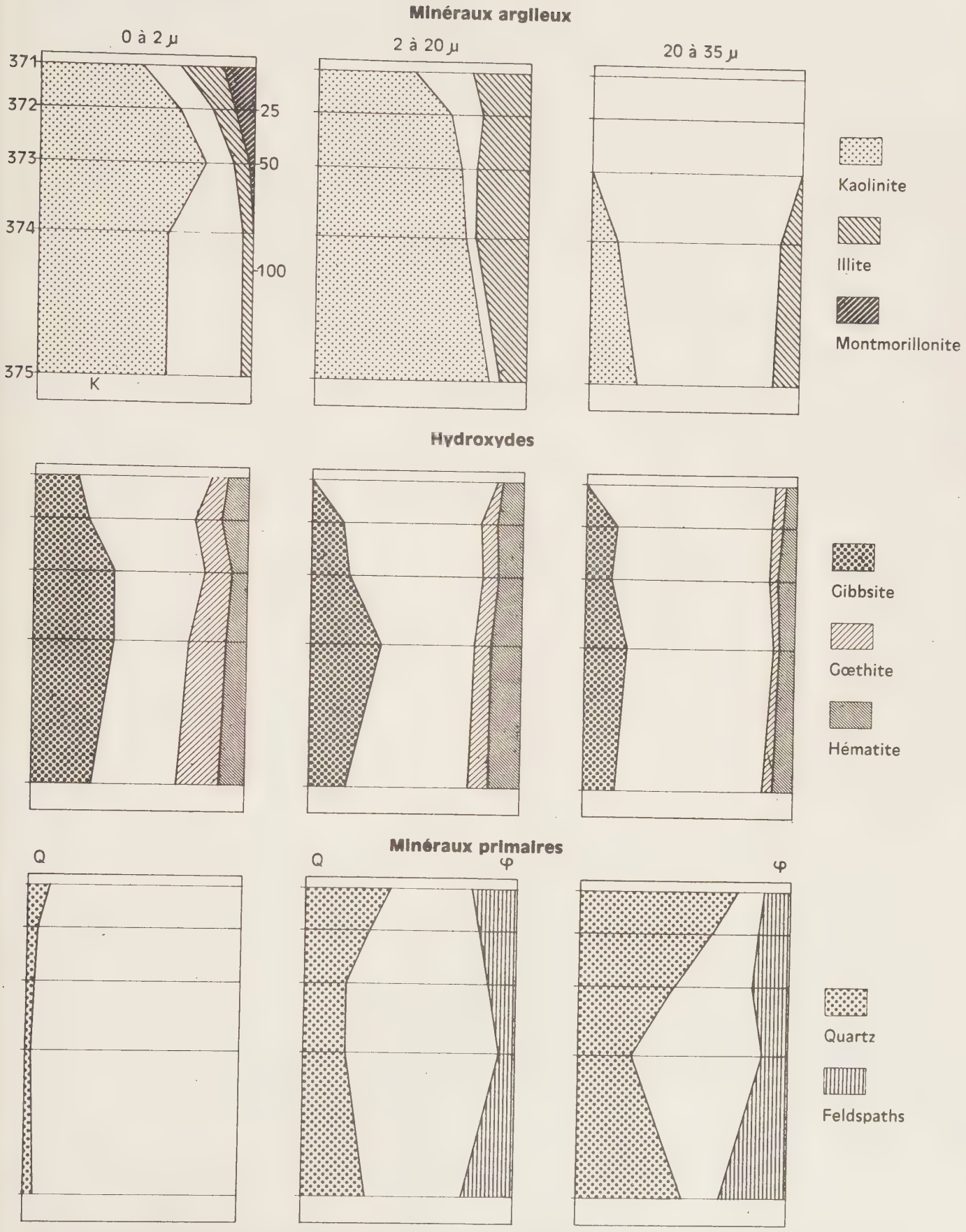


Sol ferrallitique moyennement désaturé remanié de la République Centrafricaine.



Courbes granulométriques cumulatives.

Dimensions des particules



Sol ferrallitique moyennement désaturé, remanié - République Centrafricaine

CHAPITRE IV

SOL FERRALLITIQUE FAIBLEMENT DESATURE DU DAHOMEY

41 - Description et caractéristiques :

Ce profil qui comprend 10 horizons a été observé par P. WILLAIME dans le cadre d'une étude faite sur les sols de la région ouest-Salavou au Dahomey, dans la zone située le long de la frontière togolaise entre Bohicon au sud, Savalou au nord, c'est à dire comprise entre les parallèles 7° et 8° Nord.

P.WILLAIME et B. VOLKOFF (1966) classent ce profil parmi les sols ferrugineux tropicaux lessivés riches en hydroxydes individualisés. D'après ces auteurs, l'ensemble de ces sols est formé à partir de matériaux originels divers : "certains se forment à partir de produits d'altération argileux du type"vertique", d'autres à partir d'arènes plus ou moins argileuses (provenant d'altérations plus ou moins complètes de la roche), la plupart de cés arènes tendent vers un type d' d'altération typiquement ferrugineux, enfin sont formés à partir de produits d'altération ferrallitique de laroche".

C'est le cas de ce profil, VSU 11, étudié ici. Il présente les caractères d'un sol ferrugineux tropical en surface : horizon A 1, de 0 à 35 cm (échantillons VSU 110, 111,112), horizon A2 de 35 cm à 50 cm (échantillon VSU 113). Ces deux horizons A1 et A2 sont lessivés. L'horizon d'accumulation (horizon B) débute à 50 cm et le passage au matériau ferrallitique n'est bien marqué qu'à partir de 70 cm (échantillon VSU 114,115 etc..) . D'après D. VOLKOFF, ce profil pourrait donc être classé parmi "les sols faiblement ferrallitiques remaniés, le remaniement intéressant au moins 60 à 80 cm de matériau, le profil ferrugineux tropical se développant à l'intérieur de ce remaniement". Ces constatations étant établies, P. WILLAIME décrit ainsi ce profil :

Pr fil VSU 11.

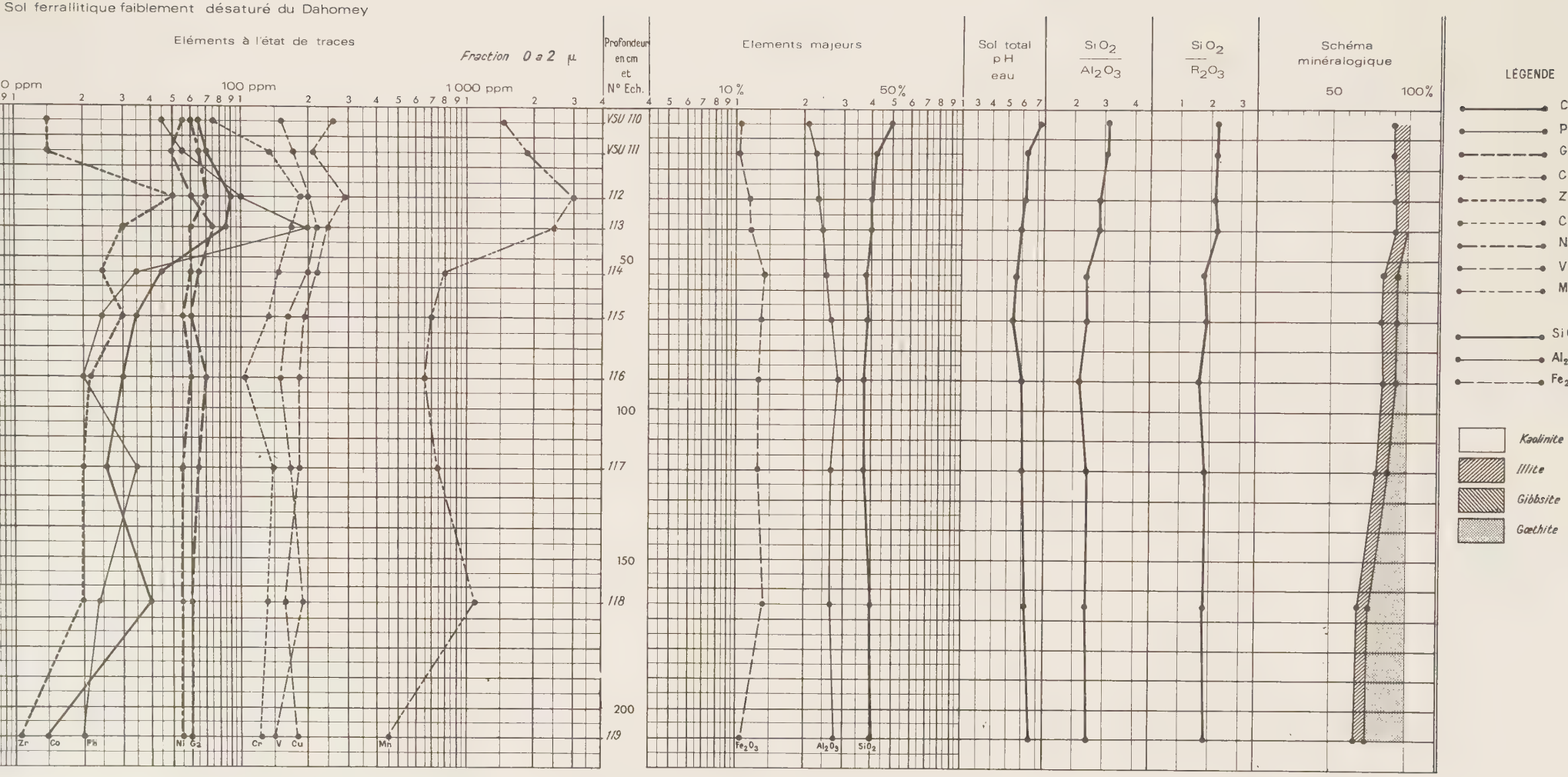
Localisation : ouest Savalou
Topographie : sommet sur croupe sud-nord
Végétation : savane arborée à Butyrospermum
Description : 5 avril 1965

0 - 10 cm (110) : Gris noir (10 YR 4/2), sableux, tendance grumeleuse, très nombreuses petites racines, passage net.

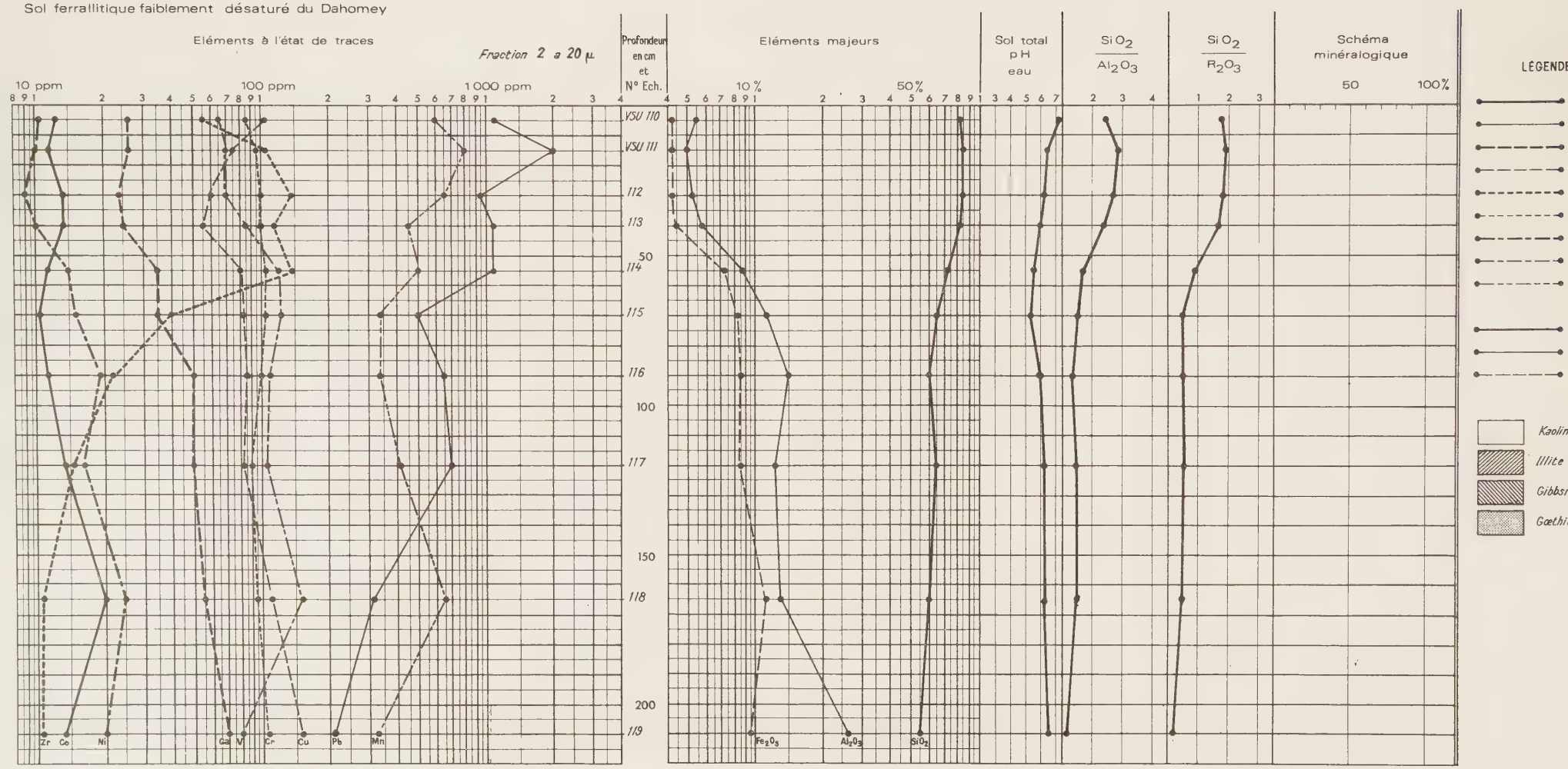
10 - 20 cm (111) : gris brun (10 YR 4/2), sableux, massif. débit polyédrique peu anguleux, tendance nuciforme, porosité moyenne, cohésion faible. Petites racines. Passage progressif.

20 - 35 cm (112)	: brun (7,5 YR 5/4)sableux, massif, débit polyédrique peu anguleux, quelques sables grossiers, porosité moyenne, cohésion faible. Petites racines et moyennes horizontales. Passage assez rapide.
35 -50 cm (113)	: horizon beige à beige-rouge(5 YR 5/4,5) (7,5 YR 5/6), sableux, traces d'argile, graveleux, tendance polyédrique moyenne. Cohésion moyenne à faible. Petites et moyennes racines horizontales, petits cailloux de quartz de 0,5 à 1cm plus ou moins anguleux, plus ou moins ferrugineux. Quelques concrétions arrondies à cassure rouille à brun terne . A la base, caillou (2 à 5 cm) émoussé, quartzite ferrugineuse, passage progressif.
50 - 65 cm (114)	beige rouge (5 YR 4/6) (5 YR 5/6). Sablo argileux et graveleux, de moins en moins graveleux à la base, particulaire à tendance polyédrique mieux marquée à la base. Rares petites racines. Passage assez rapide.
65 - 85 cm (115)	plus rouge, sablo argileux, à sableux. Structure polyédrique peu développée (1 à 2 cm) Porosité moyenne, cohésion moyenne. Assez nombreux quartz (quelques mm à 0,5 cm : allongé). Passage assez rapide.

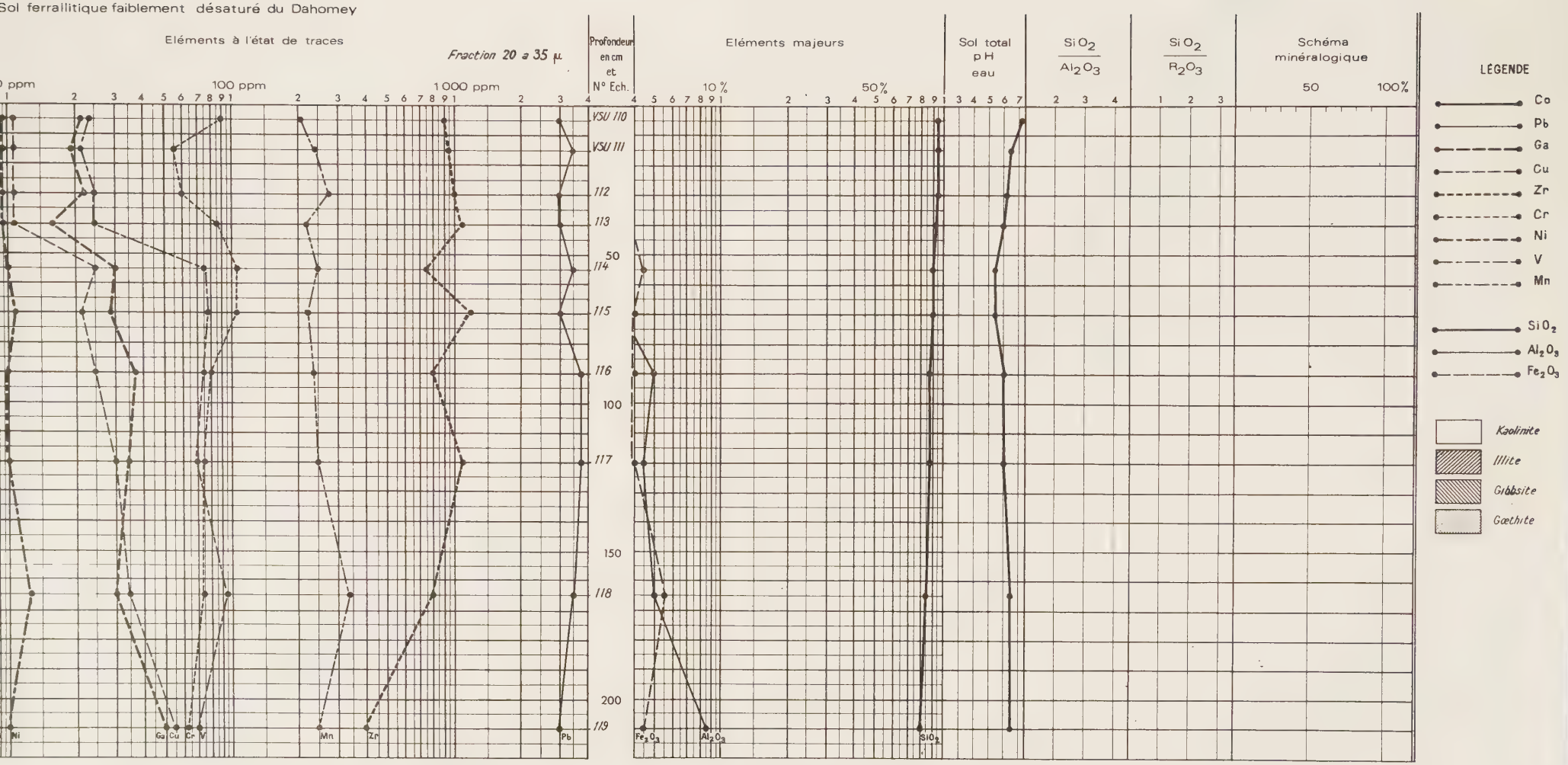
Sol ferrallitique faiblement désaturé du Dahomey

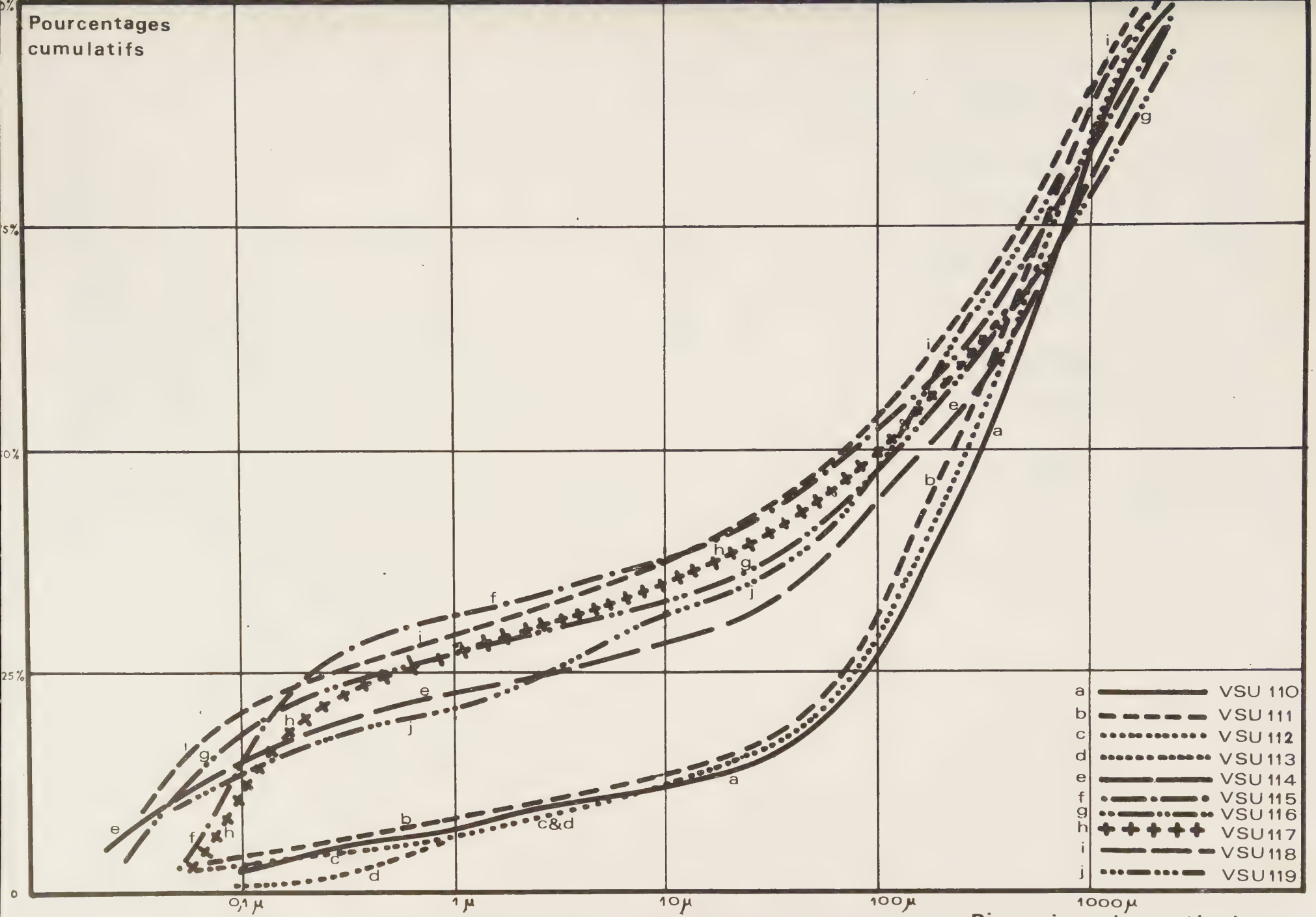


Sol ferrallitique faiblement désaturé du Dahomey

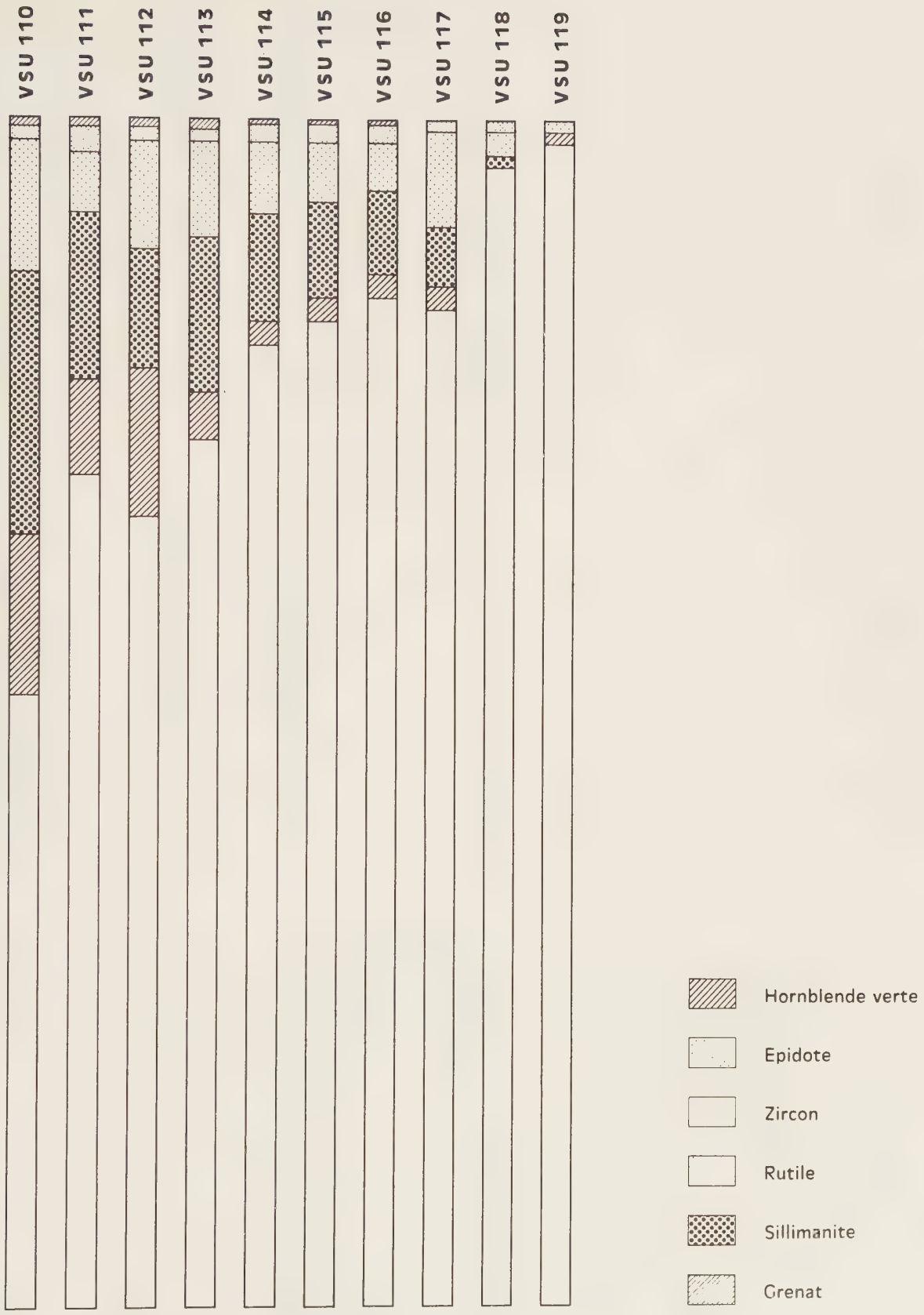


Sol ferrallitique faiblement désaturé du Dahomey



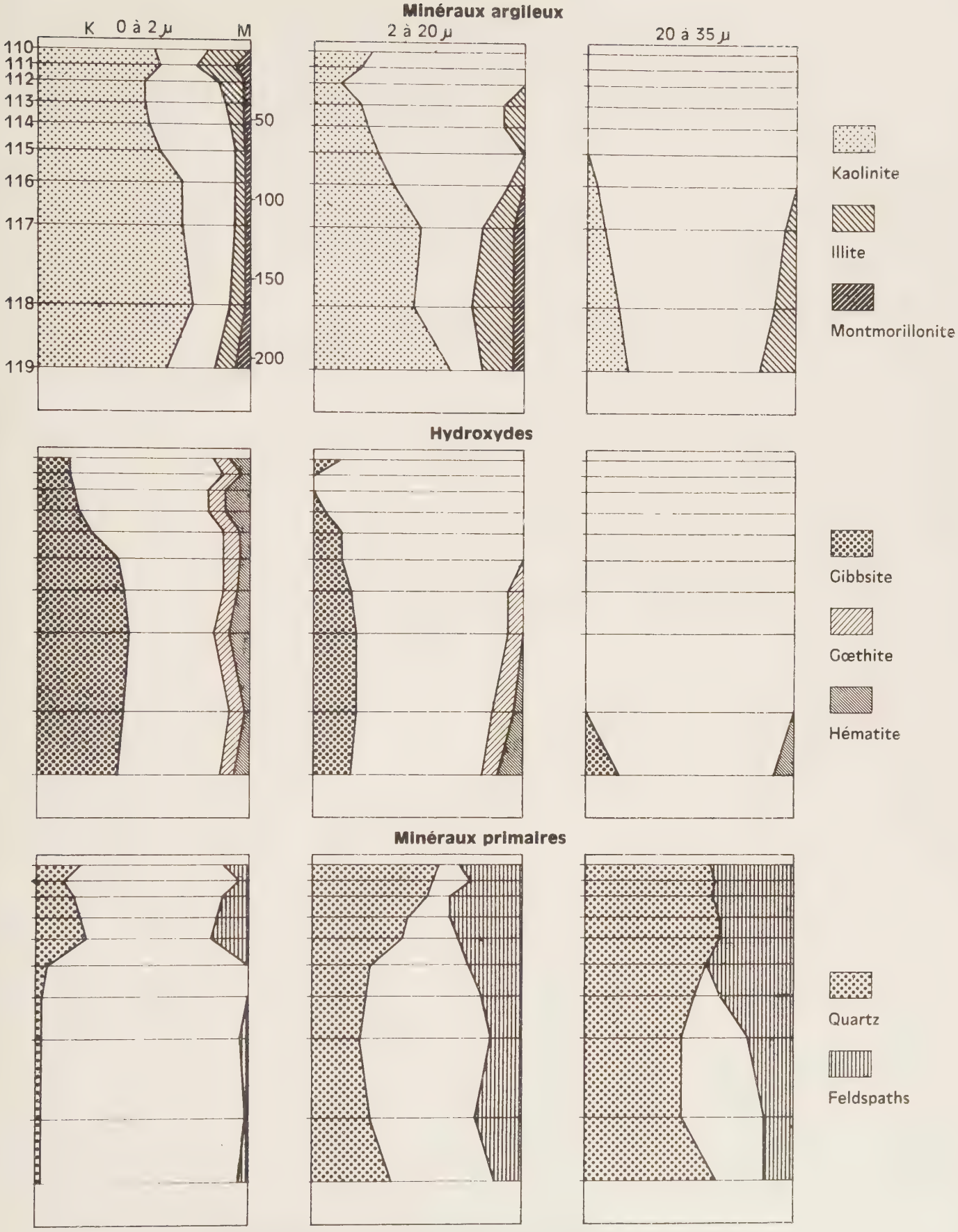


Courbes granulométriques cumulatives



Minéraux lourds de la fraction 50-160 µ
(en %)

(Profil VSU 11)
Sol ferrallitique faiblement désaturé - Dahomey



Sol ferrallitique faiblement désaturé - Dahomey

85 - 140 cm : (116) (117) horizon un peu plus clair (plus jaune) 5 YR 5/8 puis 5 YR 5/6) argilo-sableux à sablo argileux tacheté. Fragments de roche altérée de plus en plus nombreux. Litage de la roche sub horizontal, gros blocs (50 cm) très altérés, rouges et jaunes. Polyédrique, friable (argile d'altération) Passage très progressif.

140 -200 cm : de moins en moins rouge et de plus en plus brun (7,5 YR 5/6 à 7,5 YR 5/8, puis 10 YR 8/8), même texture, même structure, plages jaunâtres de plus en plus nombreuses ainsi que plage de roche très friable.

III° PARTIE : DISCUSSION CRITIQUE DES RESULTATS ET ESSAI D'INTERPRETATION

INTRODUCTION :

La représentation des résultats obtenus, exposés dans la deuxième partie de cette étude, permet déjà de se rendre compte d'un certain nombre de phénomènes notamment en ce qui concerne les corrélations possibles entre la distribution et la teneur en éléments à l'état de trace vis à vis d'autres facteurs: qu'il s'agisse d'un plan pédologique (intensité de la ferrallitisation, hydromorphie, lessivage etc ....) d'un plan géographique ou climatique, ou bien qu'on se mette en rapport avec les classes granulométriques, la minéralogie du matériau etc .....

En effet, il apparaît dès lors, devant la complexité du domaine étudié, qu'il y a plusieurs façons de traiter ce problème, selon l'optique dans laquelle on entend se placer :

- soit dans le cadre de l'altération de surface, dans une dimension"verticale " ce qui supposerait une étude plus approfondie de la dégradation de la roche-mère, et de l'arène granitique ; les sols ferrallitiques constituant des profils très épais il n'est souvent guère possible d'atteindre le substratum, ni même d'affirmer que les fractions de roche altérée rencontrée à la base du profil sont bien en place .

- soit dans un cadre strictement pédologique, en étudiant le comportement des éléments à l'état de trace dans une dimension " horizontale" par exemple en envisageant l'horizon B, horizon d'accumulation par excellence, comme horizon de référence, et caractéristique de la ferrallitisation . Les sols étudiés,nous l'avons vu dans la deuxième partie, sont très variés, et il semble que cet horizon B soit plus différencié dans les deux profils de sols fortement désaturés de la Côte d'Ivoire

- soit en adoptant une optique résolument granulométrique et par là même minéralogique (aussi bien minéraux primaires que minéraux secondaires) c'est cette voie que nous avons choisie ici pour aborder une discussion critique des résultats, et un essai d'interprétation .

Ainsi, après avoir rappelé pour chaque élément étudié ses caractères géochimiques propres, nous étudierons son comportement dans les différentes fractions granulométriques que nous avons séparées par décantations successives : 0 à 2 μ (fraction argileuse), 2 à 20 μ (limon fin) 20 à 30 μ (limon grossier). Nous nous limiterons donc à la fraction fine dont l'intérêt pédologique est évident, pour en tirer les conclusions géochimiques que l'on peut en déduire .

CHAPITRE I : LE GALLIUM

11 - CARACTERES GEOCHIMIQUES

Le caractère géochimique du Gallium est assez difficile à définir de façon précise, tant son comportement est changeant suivant le milieu naturel où on le rencontre. Pour la majeure partie des auteurs, il accepterait la même tendance chalcophile que le cuivre, mais de façon beaucoup moins accentuée : RANKAMA et SAHAMA (1949) le considèrent aussi comme lithophile surtout dans les zones superficielles. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Numéro atomique	31
Masse atomique	69,72
Rayon ionique R =	0,62 Å

Il se présente essentiellement sous forme de cation trivalent Ga^{3+} dont le rayon ionique est proche de celui de l'aluminium (R = 0,57 Å). Il suit en effet assez bien l'aluminium dans les roches ignées et les minéraux du cycle endogénique. Les roches basiques sont généralement pauvres en gallium qui est un élément très dispersé qu'aucun minéral ne possède en concentration forte. Dans les granites, GOLDSCHMIDT (1958) signale une teneur de 30 à 60 ppm de Ga_2O_3, et constate que la proportion entre l'aluminium et le gallium reste la même. On le rencontre surtout dans les silicates et son mode de gisement serait un remplacement diadochique entre Al^{3+} et Ga^{3+}. Il peut former aussi un tétraèdre de la forme ($Ga\ O_4$) qui remplace ($Al\ O_4$) dans certains silicates

(WICKMAN 1943). Signalons aussi un remplacement diadochique possible entre Ga^{3+} et Cr^{3+} (R = 0,64 Å), et Fe^{3+} (R= 0,67 Å) dans les chromites, magnétites etc.... Les minéraux des pegmatites notamment les feldspaths potassiques accusent une assez forte teneur en gallium : dans la microcline : 5 à 1oo ppm; de même dans l'albite (100 mmp), la muscovite (100 ppm). Il semble que la cohérence du couple géochimique Aluminium-Gallium soit moins évidente dans l'altération de surface, et dans le cycle exogène - GOLDSCHMIDT (1949) pense toutefois que le Gallium va suivre l'aluminium dans les processus d'altération, malgré la différence dûe à la solubilité plus grande du gallium dans les solutions de décomposition alcalines ou neutres. La plus grande partie du gallium (venant de la décomposition des minéraux primaires, notamment les feldspaths) s'accumulerait avec l'aluminium dans les minéraux argileux. D'après cet auteur, ainsi que OERTEL et GILES, RANKAMA et SAHAMA (1949) la plus grande partie du gallium rencontrée dans les sols se situe dans la fraction argileuse (soit 10 à 30 ppm de Ga_2O_3). Les bauxites sont particulièrement riches en gallium (jusqu'à 100 ppm), et la variation du rapport Ga/Al serait dûe à leur différence dans la roche-mère, ou à une séparation effective du gallium et de l'aluminium, dont le rôle serait alors assuré par Fe^{3+} et Mn^{3+} dans les concrétions.

Cette dissociation du couple géochimique Ga-Al est encore accentuée par ATAMAN (1964) qui considère que ces deux éléments n'ont pas les mêmes lois de solubilité. Cet auteur, supposant que dans une roche en voie d'altération, le pH du milieu de départ des éléments est basique, le gallium, dont la solubilité est presque nulle entre pH = 3,9 et 7, se mettra en solution avant l'aluminium qui est soluble en milieu basique qu'à partir de pH = 9 - NICHOLLS et LORING (1962) abonderaient dans ce sens en ne dosant pas de teneurs notables de gallium dans la kaolinite : à la phase de kaolinisation avec un climat de forte altération, le gallium aurait déjà quitté la roche-mère. Un climat tropical chaud et humide aurait donc pour résultat un lessivage plus intense et une mobilité plus grande du gallium .

12 - COMPORTEMENT DE LA FRACTION ARGILEUSE

Dans les sols ferrallitiques fortement désaturés de Côte d'Ivoire et du Dahomey, le gallium semble assez bien suivre l'aluminium : on note ainsi des teneurs variant de 70 à 80 ppm dans les sols ocres rouges et ocre-jaunes de Côte d'Ivoire sans grande variation notable. Dans le profil du Cameroun, l'horizon de profondeur montre une baisse de teneur dûe à l'arène granitique qu'il représente: on peut supposer que le gallium dans les horizons de surface serait plutôt lié aux minéraux argileux . Il convient de noter que la teneur en Ga la plus élevée va se situer dans le profil (DG 201 à 204) de Côte d'Ivoire qui comprend de la gibbsite .

L'apparition d'un plus fort pourcentage de gibbsite dans le profil de Madagascar (environ 20%) dans les horizons supérieurs s'accompagne aussi d'une teneur en Ga plus grande (80 ppm).Cette teneur diminue en profondeur avec la gibbsite et se stabilise autour de 50 ppm. Le profil de RCA, moyennement désaturé remanié ne présente pas de variation intéressante en Ga, ni dans la plupart des éléments étudiés ainsi que nous le verrons : le cortège des minéraux argileux est aussi d'une grande régularité : 90% de kaolinite, 5% d'illite, et 5% de goethite tout au long du profil .

L'étude du sol ferrallitique faiblement désaturé du Dahomey est intéressante : l'ensemble des éléments à l'état de trace montre bien le passage des horizons ferrugineux lessivés de surface (A_1 et A_2 selon WILLAIME) au matériau proprement ferrallitique . Il y a une concentration croissante en Ga jusqu'à 60 cm de profondeur (horizon d'accumulation) puis, dans le matériau ferrallitique, la teneur en Ga se stabilise à 60 ppm. Ainsi la teneur en Gallium dans ce profil,(dans la classe granulométrique inférieure à 2 µ) passe de 50 ppm dans l'horizon humifère à 70 ppm dans les horizons ferrugineux, et se stabilise à 60 ppm dans le matériau ferrallitique De nombreux autres éléments, comme nous le verrons accuseront aussi cette tendance : le Vanadium, le Nickel, le Cobalt et aussi le plomb .

13 - LE GALLIUM DANS LA FRACTION 2 à 20 µ

Dans le sous groupe des sols fortement désaturés, le gallium subira un enrichissement en profondeur, mais les teneurs dans l'ensemble seront déjà plus faibles que dans la fraction inférieure à 2 µ, notamment dans les horizons de surface : il semble ainsi que le gallium, lié aux minéraux argileux alumineux, et les hydroxydes, suive le pourcentage relatif de ceux-ci . L'augmentation de la teneur en profondeur serait dûe à la présence de minéraux primaires non alterés (feldspaths), déjà bien représentés dans cette classe granulométrique. Nous constatons la même tendance dans les autres profils étudiés: le gallium atteint ainsi une teneur de 90 ppm dans l'arène granitique du sol de Madagascar: les horizons d'accumulation de ce même sol contiennent 80 ppm due à l'évolution très poussée de ce profil (présence de gibbsite). Le sol de la République Centrafricaine suit la même direction, ainsi que celui du Dahomey : on note un léger enrichissement du gallium dans le passage des horizons ferrugineux (25 ppm) au matériau ferrallitique (40 ppm) dû à la présence d'hydroxyde d'Aluminium. L'horizon de profondeur, comme pour les autres profils accuse une augmentation du Ga dans l'arène et à l'approche de la roche-mère (présence de minéraux primaires non altérés).

14 - COMPORTEMENT DANS LA FRACTION 20 à 35 µ

L'ensemble des résultats obtenus concernant le gallium dans cette classe granulométrique confirme et accentue la tendance qui s'était dessinée dans la classe granulométrique moyenne = augmentation de la teneur en fonction de la profondeur (au fur et à mesure de l'approche de l'arène) et diminution relative, au regard des particules plus fines. On observe ainsi des teneurs faibles (20 à 30 ppm) et même très faibles (inférieur à 10 ppm) dans les sols fortement et moyennement désaturés - Seul le profil de Madagascar, où la ferrallitisation est plus intense, admet des teneurs relativement élevées (de 40 à 80 ppm).Enfin, les horizons ferrugineux du sol faiblement désaturé du Dahomey, contiennent moins de gallium (20 ppm) qui s'enrichit dans le matériau ferrallitique (35 ppm) pour atteindre 50 ppm à la base du profil .

- Conclusions sur le comportement du gallium :

On peut résumer le comportement du gallium dans les sols ferrallitiques de la façon suivante :

Il montre une nette tendance à s'enrichir parallèlement aux facteurs granulométriques : comme pour beaucoup d'autres éléments à l'état de trace, on rencontre les plus fortes teneurs en gallium dans la fraction argileuse

- pédologiques : il apparaît que le gallium, conjointement à l'aluminium soit concentré dans les zones de ferrallitisation les plus intenses (profils du Cameroun, de Madagascar, du Dahomey)
- minéralogiques : on constate à la suite de la ferrallitisation, une relation entre la présence de kaolinite et surtout de gibbsite, et les teneurs en gallium, la présence de ces minéraux et hydroxydes entraînant une élévation de la teneur. L'étude des résultats obtenus montre qu'inversement, cet élément est carencé dans les horizons ferrugineux (quatre horizons supérieurs du profil VSU du Dahomey), et dans la classe granulométrique la plus grossière (35 µ). Les tendances géochimiques du gallium et de l'aluminium sont donc bien confirmées, que ce soit au sein des minéraux argileux ou des hydroxydes, ou au sein de minéraux primaires peu altérés, trouvés dans l'horizon profond.

Notons enfin, que les teneurs rencontrées dans cette étude n'excèdent jamais 100 ppm, ce qui est en accord avec les valeurs couramment citées par les auteurs .

CHAPITRE II = LE CUIVRE

21 - CARACTERES GEOCHIMIQUES

Le cuivre est un élément hautement chalcophile, car il présente une affinité très marquée pour le soufre, auquel il se combine pour donner la formation de sulfures. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Numéro atomique 29
Masse atomique 63,64
Rayon ionique Cu^{2+} 0,83 Å

Il possède deux ions Cu^{2+} stable et Cu^{+} de rayon ionique (R=0,95 Å) peu stable dans la lithosphère. La teneur moyenne du cuivre dans la lithosphère est de 60 à 70 ppm. Certains auteurs (GOLDSCHMIDT 1958) accordent un caractère légèrement lithophile à cet élément et signale des teneurs de 100 ppm dans l'écorce terrestre. RANKAMA et SAHAMA (1949) signalent aussi une légère tendance du cuivre à la sidérophilie .

Dans les roches magnétiques et les minéraux, on le rencontre surtout sous forme de sulfures, et à l'état ionique il entre dans les minéraux ferro-magnésiens, tels que les pyroxènes, les amphiboles, olivine qui s'accommodent de son rayon ionique (R= 0,83 Å) voisin de celui du fer ferreux qui a presque le même rayon ionique. RANKAMA et SAHAMA (1949) signalent aussi ce remplacement de Fe^{2+} par Cu^{2+} dans l'augite, et même de Mg^{2+} dans les tourmalines.

D'après SANDELL et GOLDICH (1943) les concentrations en silicium et en cuivre seraient inversement proportionnelle dans les roches magmatiques, ce qui est en accord avec le caractère chalcophile du Cuivre, qui se trouve concentré dans les dépôts basaltiques et gabbroïques (roches mésocrates). Les granites et les roches très basiques accusent à peu près les mêmes teneurs dans cet élément (autour de 10 à 15 ppm).

Le cycle du Cuivre (d'après GOLDSCHMIDT 1949) est basé sur l'oxydation des sulfures qui sont décomposés : le cuivre passe alors en solution sous forme de sulfates stables, tandis que le sulfate de fer est oxydé en $Fe(OH)_3$. . Une partie du cuivre ainsi libéré peut être fixé sur les argiles par absorption et une autre va se concentrer avec le Manganèse, le Nickel, le Cobalt dans des nodules en profondeur.

En général la teneur en cuivre rencontrée dans les sols sera plus faible que dans la roche-mère : cette teneur sera évidemment fonction de l'intensité du lessivage, et même de l'hydromorphie du profil. On note des valeurs approchant 10 ppm dans les zones à hydromorphie dominante, et atteignant 50ppm dans les régions arides.

L'association du cuivre avec la matière organique peut aussi prendre une place importante : on trouve du cuivre dans l'hémocyanine des invertébrés marins. MORITA (1955) démontre que sur 51 ppm de cuivre d'un sédiment total, 11 ppm sont liés à la matière organique. Le peu d'importance qu'à la matière organique dans le processus de ferrallitisation et les sols ferrallitiques ne semble pas confirmer dans ce domaine cette constatation. ATANAN (1964) de son côté pense que le cuivre en milieu oxydant peut précipiter dès pH = 5,3, et se concentrer dans les feuillets des phyllosilicates où il doit pouvoir remplacer Mg^{2+} et Fe^{2+}.

22 - LE CUIVRE DANS LA FRACTION 0 à 2

Il apparait, ainsi que nous allons le voir, que le cuivre a un comportement différent dans les fractions inférieures à 2 , en comparaison avec les valeurs rencontrées dans le limon fin et le limon grossier. Les teneurs rencontrées sont souvent plus fortes, mais cela dépend là aussi du degré de ferrallitisation du matériau,

et même de son induration.

Ainsi peut-on observer une teneur de 60 ppm de cuivre dans un sol fortement désaturé de Côte d'Ivoire (DG 122 et 123) ; en surface (DG 121) le cuivre atteint 80 ppm, peut-être par association avec la matière organique. Dans les deux autres profils de sols ferrallitiques fortement desaturé , le cuivre s'accumule dans l'horizon profond, soit par lessivage sous forme d'ion Cu^{2+}, soit par fixation dans les minéraux argileux du type kaolinite, illite en remplacement de Fe^{2+} et Mg^{2+}.

A Madagascar, dans le profil étudié ici, fortement évolué, on observe une concentration de cuivre dans l'horizon d'accumulation (B), allant jusqu'à 90-100 ppm, pour redescendre ensuite à 50 ppm dans l'arène granitique. De même, pour la République Centrafricaine qui marque, dans le sol moyennement désaturé , une tendance à une augmentation dans l'horizon de plus intense ferrallitisation (jusqu'à 120 ppm).

Enfin, le cuivre, dans le sol du Dahomey se maintient à une teneur de 200-300 ppm dans les horizons ferrugineux, pour atteindre ensuite une valeur plus basse dans la zone ferrallitique (150 ppm). Il semble que l'on soit en présence déjà ici, dans les horizons ferrugineux,soit d'une association possible de caractère sidérophile (comme pour d'autres éléments tels que le chrome et le manganèse) soit d'une concentration du type chalcophile au sein du matériel ferrugineux.

23 - <u>LE CUIVRE DANS LA FRACTION 2 à 20 µ</u>.

Il apparait que le cuivre, dans la fraction inférieure à 2 µ, soit fixé dans les minéraux argileux soit par remplacement diadochique avec Fe^{2+} et Mg^{2+}, soit déjà, dans le matériel plus ferrugineux, par fixation sous forme de sulfates stables parallèlement à la précipitation d'hydroxyde ferrique. Dans le limon fin, suivant le degré de ferrallitisation et d'induration, les teneurs en cuivre vont varier : ainsi dans les deux profils fortement désaturé de Côte d'Ivoire, la teneur en cuivre va légèrement augmenter avec la profondeur (50 à 60 ppm de DG 121 à DG 123), (15 à 25 ppm pour DG 201 à 204). Par contre, la zone d'induration, qui caractérise le profil du Cameroun, verra une accumulation de cuivre (parallèlement

au nickel, au chrome, au vanadium, au manganèse) qui permet de confirmer le caractère sidérophile de cet élément, et sa possibilité de concentration dans les modules ferrugineux. Ce fait est confirmé par la forte teneur de cuivre rencontrée dans les horizons supérieurs du profil du Dahomey (VSU 110 à 114) où l'on rencontre 100 ppm de cuivre, tandis que les horizons profonds en révèlent 150. De plus, l'horizon d'accumulation du profil de Madagascar nous donne une teneur de 180 ppm de cuivre dans cette classe granulométrique de 2 à 20 µ. Il s'agit là de concentrations ferrugineuses au sein même de la zone d'intense ferrallitisation : on observe, à un degré moindre, le même phénomène dans le profil de la République Centrafricaine où le cuivre se trouve accumulé dans les horizons moyens (OD 372-374).

24 - LE CUIVRE DANS LE LIMON GROSSIER 20-35 µ.

L'étude des teneurs en cuivre dans le limon grossier, ne constitue qu'une confirmation des hypothèses formulées pour la fraction granulometrique précédente :

- le lessivage se poursuit de façon intense dans les sols fortement désaturés avec une accumulation en profondeur due à la présence de sulfures. L'accident causé par l'induration et par là même, ses concrétions ferrugineuses, s'accentue dans le profil du Cameroun, où la teneur atteint, dans cette zone, 150 ppm.
- la concentration diminue d'une façon régulière avec la croissance de la taille granulométrique, et il semble que les valeurs rencontrées dans ces élements "grossiers" soient dûes essentiellement à la présence de minéraux primaires non altérés ou en voie d'altération (ferro-magnésium, tourmalines, etc.). Le nickel, le cobalt, le chrome et d'autres éléments tels que le manganèse semblent suivre le même cycle : le cuivre aurait donc tendance à accentuer son caractère siderophile dans le silt et se rapprocher de façon constante des ferrides (en formant des composés du type chalcopyrite dans les produits ferrugineux, notamment).

- Conclusion sur le comportement du Cuivre :

On peut résumer, à partir des résultats obtenus, les observations faites sur le cuivre de la façon suivante :

- d'une part une concentration moyenne dans la fraction inférieure à 2 µ peut être dûe à une fixation dans les minéraux argileux où le cuivre peut remplacer le fer et le magnésium. Il peut se produire aussi à ce niveau une précipitation de cet élément en milieu ferrallitique, où le pH est constamment acide. Il convient de noter aussi une elévation de la teneur en cuivre dans les profils dans lesquels on a pu déceler la goethite
- une association certainement plus nette avec le fer, notamment dans les niveaux d'induration, et aussi le manganèse, le nickel et le cobalt dans les limons fins de 2 à 20 µ.
- enfin des niveaux de teneurs faibles en général dans la fraction la plus grossière, excepté pour les mêmes niveaux de concrétionnements (jusqu'à 150 ppm dans le profil du Cameroun).

Ces teneurs en cuivre, qui restent toujours relativement faibles dénotent le lessivage important que cet élément semble subir dans les sols ferrallitiques, parallèlement à d'autres facteurs tels que l'hydromorphie (dans les profils de Côte d'Ivoire).

CHAPITRE III = LE PLOMB

31 - CARACTERES GEOCHIMIQUES.

Comme le cuivre, le zinc, et à un moindre degré le gallium, le plomb a une grande affinité pour le soufre : on le rencontre sous forme de dépôts sulfurés dont le type même est PbS, associé avec une grande variété de minéraux oxydés provenant de ces mêmes sulfures. Citons ses caractéristiques :

Numéro atomique	82	
Masse atomique	207,21	
Rayon ionique	Pb^{2+}	1,32 Å
	Pb^{4+}	0,80 Å

Le plomb peut constituer un ion bivalent beaucoup plus stable dans les zones superficielles de l'écorce terrestre que l'ion tétravalent Pb^{4+} qui admettrait une stabilité plus grande dans les zones profondes. Selon LAPADO-HARGUES (1968) l'affinité du plomb pour l'oxygène (Caractère lithophile) décroit dans les zones superficielles, tandis que sa tendance chalcophile est plus accusée en surface où il forme des composés sulfurés. Ainsi, d'après cet auteur, dans les zones profondes, le plomb serait associé à la phase oxydée, donc silicatée des magmas.

Ainsi dans les zones profondes, le plomb se trouve concentré dans la phase silicatée, et semble être enrichi dans les roches acides : on cite des teneurs de 20 ppm de plomb dans les granites acides ou calco-alcalins, contre 2 ppm dans les roches basiques et ultra basiques. Le rayon ionique élevé de l'ion Pb^{2+} (R=1,32 Å) et

son affinité pour l'oxygène le place dans les minéraux silicatés riches en potassium (également à fort rayon ionique - P = 1,33 Å). Ainsi l'ensemble des auteurs constatent une concentration évidente en plomb (sous forme d'ion Pb^{2+}) dans les feldspaths potassiques où l'on rencontre 50 à 100 ppm de plomb. Selon GOLDSCHMIDT (1949) et RANKAMA et SAHAMA (1959), cet élément serait capturé par les silicates où il remplacerait diadochiquement le Ca^{2+} (de R=1,06 Å), comme c'est aussi le cas pour l'apatite qui contient jusqu'à 50 ppm de plomb, mais le strontium (Sr^{2+} de rayon ionique R = 1,27 Å) ainsi que le baryum (Ba^{2+} dont le rayon ionique est voisin de R = 1,43 Å). Ces faits sont confirmés par de nombreuses études de synthèse ou de détail (CLARKE et ASHINGTON, VINOGRADOV, GONI etc..). D'après SANDELL et GOLDICH (1943) la concentration du plomb en phase silicatée suivrait celle du potassium de façon certaine.

Dans la zone d'altération superficielle de surface, le cycle géochimique de cet élément est essentiellement constitué par une oxydation du sulfure de plomb (Pb S) en sulfate (SO 4 Pb). Cette oxydation est lente, et peut se faire soit directement, soit par l'intermédiaire d'une mise en solution ionique de cations bivalents Pb^{2+} d'anions bivalents $SO\ 4^{2-}$. Le sulfate de plomb est peu soluble et peu mobile. D'innombrables composés peuvent aussi se former tels que le carbonate de plomb CO_3Pb (Cérusite) par action de l'ion Pb^{2+} avec le gaz carbonique dissous, mais aussi des chromates, phosphates, arseniates, vanadates, etc...

Dans des conditions normales de pH, Pb^{2+} reste facilement en solution mais il précipite en hydroxyde à pH = 2,5 et se redissout à pH = 10, (ATMAN 1964). Il est à peu près certain que peu ou pas de plomb soit concentré avec les hydroxydes de fer ferrique rencontrés dans les horizons pédologiques (GOLDSCHMIDT 1949), car dans de telles conditions réductrices, il est fixé à nouveau sous forme de sulfures.

D'une façon générale, dans la zone d'altération de surface, le plomb peut admettre deux destinations :

- soit de former des composés stables et insolubles du type sulfate de plomb, et s'associer comme cation insoluble avec des anions.
- soit, ce qui est fréquemment le cas, dans la fraction argileuse des sédiments, s'intégrer sous forme d'ion Pb^{2+} dans les phyllosilicates et les minéraux argileux, en entrant dans le processus

d'absorption et d'échange ionique.

Dans les sols, certains auteurs (GOLDSCHMIDT et Al.) notent la possibilité d'"entrée" du plomb dans la par échange ionique du Pb^{2+} et K+ de même rayon ionique dans les phyllosilicates. Par contre, la présence de matériau plus évolué à tendance kaolinitique, et même allant jusqu'à la formation de bauxites, dénotent une carence en plomb. HIRST (1962) trouve, dans son étude sur les argiles du Golfe de Paria, 22 ppm de plomb dans la fraction argileuse, et seulement 13 ppm dans les sables deltaïques plus quartzeux.

52 - LE PLOMB DANS LA FRACTION 0 à 2 .

L'étude des variations de teneurs du plomb dans la fraction ne fait que confirmer les hypothèses généralement admises concernant l'association possible de cet élément avec les minéraux argileux dans un milieu ferrallitique. Partant d'une teneur déjà faible dans les horizons de surface en comparaison avec ce que l'on rencontrera dans les autres classes granulométriques, le plomb atteindra des valeurs faibles dans les horizons d'accumulation de façon encore plus nette quand la ferrallitisation sera plus poussée. L'horizon de profondeur quand il est représenté par l'arène granitique admet une valeur plus élevée dûe à la présence de minéraux primaires feldspathiques. Ainsi le profil YM prélevé à Madagascar nous donnera :

55 ppm en surface

25 ppm dans l'horizon d'intense ferrallitisation

95 ppm dans l'arène granitique.

La même conduite se retrouve dans le profil OD de la R.C.A. Le sol ferrugineux tropical VSU se développant au sein du matériau ferrallitique de la roche donnera un enrichissement relatif en plomb dans les quatre horizons superficiels (jusqu'à atteindre 200 ppm) puis une brusque retombée dans la zone ferrallitique (20 à 30 ppm). Cela confirme bien le lessivage du plomb en milieu évolué kaolinitique. Notons aussi la nette augmentation de la teneur de cet élément dans les horizons ferrugineux : il y a lieu de penser que l'on se trouve là en présence d'une concentration sous forme d'oxyde, à la suite du fer et du manganèse, ainsi que d'autres éléments tracés, ainsi que nous l'avons déjà vu (chrome, cobalt, vanadium...)

33 - LE PLOMB DANS LES LIMONS 2 à 20 µ ET 20 à 35 µ.

Nous ne dissocions pas ici les fractions 2 à 20 µ et 20 à 35 µ : le comportement et les variations de teneur du plomb dans ces classes granulométriques sont identiques, et ne diffèrent l'une de l'autre que par une augmentation progressive de la concentration en fonction de la taille granulométrique.

On observe ainsi :

- une carence du plomb dans les horizons ferrallitiques : par exemple, dans le sol de Madagascar, on note une baisse de teneur jusqu'à 100 ppm dans l'horizon moyen, ainsi que dans le profil VSU du Dahomey (autour de 400 ppm dans la zone ferrallitique) pour ce qui est de la fraction 2 à 20 µ
- une concentration du plomb dans les horizons profonds, allant jusqu'à 2 000 ppm dans les sols peu évolués et quartzeux (Côte d'Ivoire) et seulement jusqu'à 350 ppm dans l'arène granitique du sol de Madagascar. Pour la fraction la plus grossière, la teneur est encore plus élevée puisqu'elle atteint fréquemment 3 000 ppm.

Il y a lieu de penser donc que le plomb dans les fractions "grossières" est essentiellement lié aux feldspaths, notamment aux feldspaths potassiques, c'est-à-dire aux minéraux primaires non altérés ou en voie d'altération, où il se trouve à l'état d'ion Pb^{2+} à caractère lithophile.

- Conclusions sur le comportement du plomb :

Suivant la classe granulométrique envisagée le plomb se répartit suivant deux directions :

- une fixation dans les argiles, mais les faibles teneurs rencontrées ici ne semblent pas corroborer cette hypothèse de par le fort rayon ionique de cet élément qui lui rend difficile une absorption dans des minéraux argileux du type kaolinitique.
- une forte concentration dans les minéraux primaires feldspathiques dans les fractions incluant le limon fin et le limon grossier.

Notons aussi une possibilité d'accumulation du plomb sous forme d'oxydes en association avec d'autres éléments dans les horizons ferrugineux : la ferrallitisation, qui se manifeste par un degré d'évolution encore plus poussé, ne fera qu'accélérer le lessivage du cuivre, ainsi que l'on peut le constater dans le sol de Madagascar, ainsi que dans ceux du Cameroun, et du Dahomey.

CHAPITRE IV - LE VANADIUM.

41 - CARACTERES GEOCHIMIQUES.

Le vanadium est l'un des éléments à l'état de traces les plus abondants. La teneur moyenne dans la lithosphère avoisine 110 à 150 ppm. Son comportement géochimique est nettement lithophile, mais la complexité des différentes valences qu'il peut occuper permet de dégager egalement une tendance sidérophile et chalcophile. En effet, l'ion vanadium peut occuper de multiples états d'oxydation plus ou moins stables (V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}). Parmi ceux-ci, les plus fréquemment rencontrés sont les ions tri et pentavalents (V^{3+} et V^{5+}) =

Numero atomique	23	
Masse atomique	50,95	
Rayons ioniques	V^{3+}	R = 0,65 Å
	V^{5+}	R = 0,40 Å

D'après GOLDSCHMIDT (1949) la géochimie du vanadium est caractérisée par :

- la concentration du vanadium dans la phase sulfuré du fer météorique sous la forme de V^{2+} (tendance chalcophile).
- une association avec Fe^{3+} dans les roches magmatiques (tendance sidérophile). Il se rapprocherait plus alors de Cr^{3+} que de Al^{3+}, puisque l'on rencontre cette forme trivalente dans la magnétite, chromite, mais peu dans les composés alumineux.
- la forme d'ion V^{4+} dans des composés tels que VS 4. Le rayon ionique de V^{4+} rencontrée sous forme de VO_2 est à comparer

à TiO_2 et MnO_2 (l'ion vanadium tétravalent V^{4+} peut être associé au rutile(TiO_2)) C'est aussi la forme que revêt le vanadium dans les milieux réducteurs, riches en acides humiques.

- l'oxydation de l'ion trivalent V^{3+} en ion V^{5+} qui est caractéristique de la zone d'altération superficielle : il s'associe alors à l'oxygène pour former des vanadates solubles et capables de migrer dans la zone d'altération dans une large gamme d'acidité et d'alcalinité.

Cette grande variété d'états d'oxydation du vanadium va inévitablement engendrer une multitude de substitutions possibles au sein des minéraux des roches ignées. Contrairement au zirconium, le vanadium ne constitue pas de minéral à lui seul : à l'état d'ion V^{3+}, V^{4+}, V^{5+} il va entrer dans des structures cristallographiques en fonction de leur rayon ionique. Ainsi V^{3+} (R = 0,65 Å) est proche de Fe^{3+} (R = 0,67 Å) mais un remplacement diadochique entre V^{3+} et Fe^{3+} est peu probable (LEUTWEIN 1941). L'ion V^{4+} présent dans les roches ignées, remplacera aisément Ti^{4+} (R = 0,64 Å), tandis que l'ion V^{5+} se substituera à Al^{3+} (R = 0,57) dans les roches sédimentaires, notamment dans les argiles.

Ainsi dans les processus d'altération superficielle et la formation des sols le principal phénomène est l'oxydation du vanadium : l'ion V^{5+} (peu différent de l'ion As^{5+} ou P^{5+}) va se combiner avec l'eau pour donner de l'acide vanadinique qui en présence d'autres cations formera des vanadates sous la forme d'ion $(VO_4)^{3-}$. Les ions vanadates sont très mobiles et vont migrer avec les eaux de percolations dans les sols, mais ils peuvent précipiter en présence d'hydroxydes ferriques (WOLFENDEN 1965). Ainsi la haute teneur en $Fe(OH)_3$ dans les milieux ferrallitiques peut expliquer une augmentation parallèle de la teneur en vanadium. Selon LAPERCHE (1948), les latérites contiennent plus de vanadium que la moyenne de la zone d'altération superficielle, et les bauxites sur substratum acide ont des teneurs en vanadium moindres que celles formées sur substratum basique. Le même auteur cite 400 ppm de vanadium dans les latévites. RANKAMA et SAHAMA (1950) pensent que dans les latérites le vanadium est fixé sous forme d'ion vanadate, tandis qu'il serait inclus dans les minéraux argileux à l'état de cations V^{5+} et V^{3+}. GOLDSCHMIDT (1949) ainsi que SLATER et HOLLI (1937) pensent qu'il y a une tendance du vanadium à se concentrer dans les sols et les produits de l'al-

tération ferrallitique, par une précipitation locale d'ions vanadates dûe à la présence d'hydroxydes d'aluminium et de fer. Signalons enfin, bien que celle-ci ait peu d'importance dans les sols ferrallitiques, l'association du vanadium et de la matière organique ([illegible] 1964, DEGENS et Coll. 1957). Ce complexe, qui définit un milieu réducteur, ne pourra se manifester de façon prédominante que si la matière organique ne subit pas une dégradation trop rapide.

42 - LE VANADIUM DANS LA FRACTION ARGILEUSE

On observe dans les sols ferrallitiques fortement désaturés une teneur en vanadium relativement constante, mais élevée : 180 à 200 ppm dans le profil DG 12 de Côte d'Ivoire, seulement 70 à 80 ppm dans le profil DG 20. La zone d'induration du profil du Cameroun montre un léger accroissement de la teneur qui passe de 270 ppm en surface à 300 ppm dans les horizons moyens. On peut supposer que cette concentration est dûe à la précipitation des vanadates en présence d'hydroxydes ferriques plus abondants dans cet horizon.

Le profil de Madagascar semble confirmer cette hypothèse, car l'on observe un enrichissement dans l'horizon d'intense ferrallitisation (YM 280) où l'on note 110 ppm de cet élément. En surface la teneur s'élève jusqu'à 170 ppm, peut être dûe à la présence de matière organique dans l'horizon (YM 278) assez humifère. L'arène granitique par contre accuse une carence très marquée dans cet élément qui n'atteint là que la valeur de 10 ppm. Dans le sol de République Centrafricaine, on constate la même tendance mais beaucoup moins accentuée (200 à 250 ppm).

Les horizons ferrugineux du profil du Dahomey accusent nettement une augmentation des teneurs en Vanadium jusqu'à la zone de passage en materiau ferrallitique (150 à 220 ppm). Il est remarquable de noter la similitude de la migration de cet élément et de celle du chrome du nickel et du cobalt. Il semble que le caractère géochimique sidérophile domine ici, de par la concentration simultanée de ces éléments. Dans la zone ferrallitique proprement dite, le vanadium va se stabiliser à une valeur voisine de 150 ppm. Il apparaît ainsi que, même dans cette

fraction fine, on soit en présence d'une quantité de minéraux et de concrétions ferruginisées qui ont pour résultat de concentrer, dans les horizons (VSU 112, 113), ces éléments liés aux ferrides.

43 - LE VANADIUM DANS LE LIMON FIN.

La fraction granulométrique de 2 à 20 μ fournit des résultats concernant le vanadium qui viennent confirmer ceux déjà décrits pour la fraction fine :

- une fixation dans les argiles et les minéraux argileux. La présence d'hydroxyde ferrique (goethite) rencontrée dans les profils DG 12 et HY 8 (Cameroun) introduit une teneur appréciable de vanadium, qui est presque totalement absent du profil DG 20 où l'on ne rencontre que de la kaolinite, de l'illite et de la gibbsite. Cette présence simultanée de goethite et d'une concentration notable en vanadium est également décelée dans le sol de Madagascar : en surface on rencontre 150 ppm de vanadium comme dans la fraction inférieure à 2 μ, et seulement 60 ppm dans les horizons moyens où la goethite est à l'état de traces.

- la présence de minéraux ferrugineux de petite taille susceptibles de contenir aussi d'autres éléments déjà cites plus haut et associés le plus souvent au fer et au mangenèse. Le profil du Dahomey dans ses horizons de surface dénote la même attitude du vanadium que dans la fraction inférieure, bien que les teneurs soient nettement plus faibles (65 à 100ppm)

44 - LE VANADIUM DANS LE LIMON GROSSIER.

On retrouve dans cette classe granulométrique les mêmes directions amorcées dans la classe granulométrique précédente et l'on assiste soit à une disparition complète du vanadium (par exemple dans le profil DG 20 de Côte d'Ivoire à hydromorphie importante), soit au contraire à une accumulation (comme dans le profil DG 12 de Côte d'Ivoire) due à la présence de minéraux primaires non altérés : les teneurs rencontrées sont voisines de celles du chrome et du manganèse

Dans les autres types de sols étudiés, il ressort que le vanadium va se situer dans les zones, soit d'induration (300 ppm dans l'horizon induré du profil HY du Cameroun), soit de concrétionnements ferrugineux.

Toutefois, dans le profil VSU, les quatre premiers horizons accusent une nette carence en vanadium, qui s'enrichit nettement dans le matériau proprement ferrallitique où il se stabilise autour de 70 à 90 ppm : le chrome et le cuivre suivent la même voie.

- CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT DU VANADIUM.

Il est possible de résumer ainsi nos observations faites sur le vanadium dans les sols étudiés :

- comme pour la plupart des éléments traces, le vanadium va se trouver concentré dans la fraction argileuse de 0 à 2 µ , et l'on peut penser qu'il s'y trouve fixé, soit à l'état d'ion V^{5+} qui s'est substitué à Al^{3+} dans les réseaux, soit sous forme de vanadates précipités en présence d'hydroxyde ferrique. La présence de goethite est souvent associée à une concentration en vanadium.

- dans les fractions plus grossières, le vanadium a deux tendances:

- soit qu'il conserve une teneur semblable à celle de la fraction argileuse (c'est le cas du profil DG 12 et HY). Il se rapproche alors du chrome, ce qui permet de supposer qu'il se trouve concentré dans des minéraux primaires (minéraux opaques).

- soit qu'il subisse un lessivage intense (comme dans le profil DG 20 de Côte d'Ivoire où il atteint 10 ppm).

Notons enfin deux autres faits :

- un enrichissement possible dans les horizons de surface humifiées (c'est le cas de l'horizon YM 270 du sol de Madagascar)

- une baisse importante de la concentration dans l'arène granitique.

CHAPITRE V : LE ZIRCONIUM

- CARACTERES GEOCHIMIQUES.

Le zirconium est essentiellement lié au silicium : il se rencontre le plus couramment dans la phase silicatée des magmas sous forme de zircon (SiO_4) Zr, d'où son caractère lithophile prédominant. Ces caractères sont les suivants :

Numéro atomique 40
Masse atomique 91,22
Rayon ionique 0,87 Å

Dans le même groupe du tableau de MENDELEEIF, il est associé au titane, à l'hafnium et au thorium, éléments qui sont marqués d'un caractère oxyphile accentué (affinité forte pour l'oxygène) qui est représenté par la présence d'un oxyde tétravalent type TiO_2. Le zirconium (ZrO_2, la badelleyite, assez rare. D'après GOLDSCHMIDT (1949), LAPADU-HARGUES (1967), la cohérence du couple géochimique zirconium-hafnium serait constante dans les roches granitiques acides avec un rapport Hf/Zr = 0,02. La géochimie de ces deux éléments serait identique dans les minéraux du magma acide, par la dimension voisine des ions quadrivalents pouvant donner des formes semblables du type Sr Zr O_3 et Sr Hf O_3. Dans les magmas contenant alcalins et alcalino-terreux, on obtient une concentration parallèle et notablede ces deux éléments :

- dans les granites : Zr + Hf = 0,01 à 0,03 %
- dans les syenites : : Zr + Hf = 0,2 %

Le comportement du zirconium et de l'hafnium dans les roches métamorphiques semble confirmer cette hypothèse de leur association étroite par leur présence dans des composés de la forme ($(Zr, Hf) SiO_4$) dont la structure explique la haute résistance à l'alteration du zircon (ce qui est vérifié par la permanencecristallographique de cet orthosilicate). RANKAMA et SAHAMA (1950) mettent en regard le comportement du zirconium et du titane qui, par leurs caractères chimiques, semblent voisins, mais différents surtout par leur mode de gisement : le titane serait beaucoup plus mobile que le zirconium qui passe difficilement en solution. De plus le zirconium semble se concentrer dans la phase terminale de cristallisation des magmas, c'est à dire la phase granitique, ce qui n'est pas le cas du titane.

Dans le cycle d'alteration de surface, cet antagonisme entre le zirconium et le titane semble s'accentuer : la résistance à l'altération est due à la différence de comportement des minéraux primaires dans lesquels ils sont compris. D'après CANONL (1953) le zircon pourrait être dissocié en présence du bicarbonate de calcium en solution pour donner un oxyde de zirconium ZrO_2. Une partie du zirconium peut passer peu à peu en solution, mais les zirconates formés sont moins stablesque les composés formés à partir du titane : ainsi le zirconium est aisement retiré de la solution par hydrolyse et ne forme pas de minéraux secondaires. STRCOK (1941) considère que le zirconium peut être partiellement lessivé à l'état d'ion stable dicarbonatozirconylate ($Ca, ZrO (CO_3)_2$) en presence d'excès de gaz carbonique. Cette forme est stable à pH faiblement acide (pH = 5,5), mais dès que le pH baisse, cette forme est precipitee.

La difference de comportement entre le titane et le zirconium serait due essentiellement à leur potentialite de former des mineraux secondaires et aussi à l'aptitude à l'alteration des mineraux primaires qui les contiennent. CHAPMAN et MORN (1967) notent la présence de titane dans le rutile, la brookite, le sphène l'ilménite plus facilement detruites que le zircon qui a une grande resistance mécanique et chimique dans le cycle exogène, ce qui concorde avec les conclusions de GOLDSCHMIDT (1937) GORDON et HURATA (1952).

MITCHELL (1944) observe une teneur de 50 à 1 000 ppm de zirconium dans les sols et HEVESY (1934) citent 500 à 900 ppm dans les banxites, suivi par ADAMS et RICHARDSON (196 :120 ppm dans les phyllites 140 ppm dans les minéraux argileux. Cette teneur dans les produits latéritiques fins et ultrafins est considérée par GOLDSCHMIDT (1949) comme pouvant être représenté soit par des zircons très fins (inferieurs à 2 pour la majeure partie), soit par des oxydes de zirconium secondaires, soit par des phosphates. FREDRIKSON (1948) constate que les grains de zircon, quand ils sont inclus dans des pirolithes restent inchangés sur le plan cristallographique, mais accusent des diaclases d'altération signifiant une lente dispersion du zirconium dans la solution ionique.

D'après cet auteur, les ions zirconates sont alors absorbés sur les hydroxydes d'aluminium et peuvent même se substituer à cet élement dans les differents minéraux alumineux.

52 - LE ZIRCONIUM DANS LA FRACTION 0 à 2 µ

D'une façon générale, on peut établir un rapport entre le zirconium et le plomb, tant les valeurs que nous avons rencontrées dans cette étude se suivent d'une façon constante. Cette comparaison ne saurait toutefois aller plus loin sur le plan géochimique, car les différences (rayon ionique, masse atomique, aptitudes à former des minéraux secondaires ...) sont nombreuses et incompatibles.

Dans la fraction argileuse, le zirconium sera presque totalement absent dans les profils typiquement ferrallitiques. Ainsi le sol YM de Madagascar accuse une teneur inferieure à 10 ppm. Celui de la Republique Centrafricaine contient 20 ppm de cet élément. Les horizons ferrugineux tropicaux du profil du Dahomey nous donnent une valeur de 20 à 50 ppm, qui se stabilise à 25 ppm dans le materiau proprement ferrallitique.

53 - LE ZIRCONIUM DANS LES FRACTIONS 2 à 20 µ et 20 à 35 µ.

L'examen des résultats confirme bien la tendance que nous avons remarqué dans la fraction argileuse : les sols moyennement et faiblement désaturés contiennent peu de zirconium en comparaison avec les sols fortement désatures de Côte d'Ivoire.

Il apparaît ainsi que l'evolution ferrallitique exerce encore une action dans la fraction 2 à 20 μ , bien que les valeurs rencontrées soient plus élevées que dans la fraction 0 à 2 μ . Mais dès que l'on envisage la classe granulonitrique supérieure (20 à 25 μ), la concentration en zirconium s'élève fortement quelque soit le sous-groupe, compris dans cette classe des sols ferrallitiques. Des teneurs de l'ordre de 2 000 à 3 000 ppm de zirconium sont ainsi décelées, allant jusqu'à atteindre la limite supérieure de détection de la méthode spectrographique. L'examen des minéraux lourds, de son côté, permet d'enregistrer une forte concentration en zircons, dans la partie sableuse la plus fine (50 à 160 μ).

- CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT DU ZIRCONIUM.

Comme le plomb, lié aux feldspaths potassiques, le zirconium se trouve concentré dans la fraction grossière :

- c'est évidemment sous la forme de zircons, que le zirconium figure dans cette fraction granulométrique, minéraux plus ou moins altérés suivant l'intensité de la ferrallitisation et les horizons envisagés.

- dans la fraction fine, il semble également que le zirconium se trouve encore inclus dans de petits grains de zircon, tant la résistance à l'altération de ce minéral est grande. Il est peu probable, dans les conditions de pH où se situent les profils étudiés que l'on assiste à une formation de zirconates, ni même une absorption de ces ions zirconates dans les minéraux argileux de type kaolinitique.

CHAPITRE VI : LE CHROME

61 - CARACTERES GEOCHIMIQUES.

CLARKE et WASHINGTON (1924) font état d'une teneur moyenne en chrome de 370 ppm dans la lithosphère. Cette valeur atteint une valeur très élevée dans les roches basiques et ultrabasiques : LANDERGREN (1948) cite 5 000 ppm de chrome dans les gabbros, mais très faible dans les roches sédimentaires (90 ppm). Il est surtout caractérisé par une tendance lithophile dans l'écorce terrestre où il est présent à l'état très dispercé dans l'écorce terrestre. Il presente des valences multiples dont les plus courantes sont Cr^{3+} et Cr^{6+} :

Numéro atomique		24
Masse atomique		52,01
Rayons ioniques	Cr^{3+}	0,64 Å
	Cr^{6+}	0,35 Å

C'est surtout à l'etat d'ion trivalent que l'on peut le rencontrer. Sa présence dans les minéraux, surtout ferro-magnesiens est variable : l'augite et la hornblende en contiennent 1 400 ppm, l'olivine (WAGER et MICHELL 1945) admet 1 000 ppm BRAY (1942) dose 500 ppm de chrome dans la muscovite et 1 100 ppm dans la biotite. La similitude des rayons ioniques du chrome Cr^{3+} avec ceux de Cr^{3+} (0,67 Å) et Al^{3+} (0,57 Å) autorise un remplacement diadochique dans les édifices silicatés.

Le chrome va ainsi s'inscrire dans des silicates (spinelles) sans donner de mineraux primaires uniquement chromifères. La distribution du chrome apparaît dès les premiers stades de la cristallisation, dans les silicates riches en magnésium : ainsi les pyroxénites contiendront jusqu'à 4 000 ppm de chrome,les basaltes 300 ppm, les diorites et andésites 80 ppm, les granites 10 ppm.

Le comportement du chrome dans l'altération de surface et la pédogenèse sera caracterisé par une oxydation de l'ion Cr^{3+} en Cr^{6+} (R=0,35 Å). Cette transformation aura pour conséquence la mutation d'un ion peu mobile Cr^{3+} inclus dans les silicates, en anion très soluble, l'ion chromate $(Cr\ O_4)2-$. Cette anion peut être précipité par des métaux lourds presents dans la solution, tel que le plomb et donner un composé de la forme $(Pb\ Cr\ O_4)$. Il est peu probable que ce soit le cas dans les sols ferrallitiques, dans lesquels le plomb est déjà fixé sous forme de sulfates, ou encore intégré dans les minéraux primaires feldspathiques.

Il semble, au contraire, que l'on assiste dans le milieu ferrallitique à un échange de chrome Cr^{3+} et de Fe^{3+}, Al^{3+} de même rayons ioniques au sein des phyllosilicates. Un pH éleve favoriserait d'après MITCHELL (1944) une oxydation de l'ion Cr^{3+} en chromates, ce qui n'est pas le cas dans les sols ferrallitiques où le pH est constamment acide. WOLFENDEN (1965) constate la présence de 260 ppm de chrome dans une bauxite et de 160 ppm dans la kaolinite. GORDON et MURATA (1952) travaillant sur le même materiel concluent à des teneurs moindres. Mc. LAUGHLIN (1959) fait la liaison entre la teneur en chrome et les hydroxydes ferriques. ATAMAN (1964) confirme les hypothèses de MITCHELL (1944) en tenant compte des différents domaines de solubilité des constituants des bauxites et des latérites (à 2 500 ppm de chrome) : $Fe\ (oH)_3$ précipité à pH = 3,2 - $Al\ (oH)_3$ à pH = 4,8 et $Cr\ (oH)_3$ à pH = 5,7. Cet auteur, admettant que la zone d'alteration de la roche-mère est basique le chrome ne passera pas en solution à l'état de Cr^{3+} et ira enrichir donc les formations residuelles latéritiques et bauxitiques : ainsi des minéraux argileux tels que l'illite, la chlorite et la montmorillonite seraient susceptibles d'admettre du chrome dans leur réseau.

Enfin, comme pour le vanadium, il convient de tenir compte d'une façon génerale de l'action des complexes organiques opérant comme agents redacteurs.

62 - LE CHROME DANS LA FRACTION 0 à 2 µ.

Un premier examen des résultats concernant le chrome dans la fraction inférieure à 2 µ conduit à dire que cet élément y est inclus dans une proportion relativement faible par rapport aux chiffres couramment cités par les auteurs : le chrome atteint rarement 200 ppm, sans jamais les dépasser. Une étude précise permet ensuite de dégager les faits suivants :

- il existe une relation constante entre les variations de teneurs en chrome et en vanadium dans l'ensemble des profils. La similitude de leurs rayons ioniques (V^{3+} R = 0,65 Å et G^{3+} R = 0,64 Å) est à rapprocher comme nous l'avons rappelé plus haut, de ceux du fer (Fe^{3+} R = 0,67 Å)
- de même, comme pour le vanadium, la présence de goethite s'accompagne d'une augmentation de la teneur en chrome, qui est absent (comme dans le profil DG 20 de Côte d'Ivoire), ou faiblement représenté (comme dans le profil YM de Madagascar) dès que cet hydroxyde de fer diminue en pourcentage. Ce comportement du chrome en regard de la présence ou de l'absence de goethite est aussi confirmé par le profil VSU du Dahomey qui montre un enrichissement en profondeur qui va se stabiliser autour de 100 à 150 ppm.
- La monotonie du cortège de minéraux argileux rencontrés d'autre part dans l'ensemble des horizons (kaolinite, illite) ne permet guère de se faire une opinion quant à la fixation préférentielle de cet élément dans les phyllosilicates (tels que l'illite, par exemple).

Il apparaît donc que le chrome est lié aux hydroxydes de fer, tandis qu'une ferrallitisation très poussée (jusqu'à la présence de gibbsite) semble accentuer sa migration.

63 - LE CHROME DANS LA FRACTION 2 à 20 µ.

La fraction granulométrique 2 à 20 µ confirme les observations faites pour la fraction argileuse. Conjointement avec la présence d'hydroxydes de fer, l'augmentation de la concentration dans cette fraction sera dûe à la présence de minéraux primaires de petite taille, non altérés, tels que la hornblende et les micas. Ainsi, d'une façon générale, les teneurs rencontrées seront un peu plus fortes que celles que nous avons constaté dans la classe granulométrique

inférieure, sans atteindre des valeurs considérables : elles demeurent toutes inférieures à 400-500 ppm. Quand on atteint l'arène granitique (par exemple, l'horizon YM 283 du profil décrit à Madagascar), on ne rencontre plus que 10 ppm de cet élément, en accord avec les valeurs couramment citées pour les roches granitiques acides. L'horizon d'induration du profil HY du Cameroun ainsi que les horizons ferrugineux du profil VSU du Dahomey accusent une légère concentration en chrome, ce que l'on observe pour un certain nombre d'éléments liés au fer.

64 - LE CHROME DANS LA FRACTION 20 à 35 µ.

Les valeurs rencontrées dans cette classe granulométrique restent dans le même cadre de grandeur que pour la fraction 2 à 20 µ. On constate toutefois que le chrome est essentiellement inclus ici dans les minéraux primaires résiduels et dans les concrétions (600 ppm de chrome dans l'horizon d'induration du profil HY). Il apparaît, de même, que le chrome est moins affecté dans les zones où la ferrallitisation est la plus intense : dans le profil YM de Madagascar, on rencontre de haut en bas du profil 150 ppm de chrome, excepté dans l'arène granitique où il tombe à 15 ppm.

CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT DU CHROME :

De ces constatations, on peut tirer les conclusions suivantes :

- les variations du chrome ne semblent pas dûes à la taille granulométrique considérée, bien que l'on puisse accepter un léger enrichissement dans le limon fin et le limon grossier.
- le chrome suit le vanadium, ce qui confirme son caractère sidérophile Il est lié à la présence (dans la fraction de 0 à 2 µ) de goethite et d'oxydes et d'hydroxydes de fer.
- les niveaux d'induration ou de concrétionnements accusent une accumulation dans cet élément.

Chapitre VII - LE COBALT ET LE NICKEL

71 - CARACTERES GEOCHIMIQUES

Le couple cobalt-nickel est assez cohérent dans l'ensemble de la lithosphère et leur affinité pour le fer est bien connue. Ce caractère sidérophile, moins accentué cependant pour le cobalt que pour le nickel, n'exclut pas pourtant la formation de composés sulfurés et oxydés. Il convient de citer leur caractéristiques géochimiques comparativement avec celles du fer :

	N° atomique	Masse atomique	Rayons ioniques
fer	26	55,85	Fe^{2+} 0,83 Å - Fe^{3+} 0,67 Å
cobalt	27	58,94	Co^{2+} 0,82 Å - Co^{3+} 0,65 Å
nickel	28	58,69	Ni^{2+} 0,78 Å

Ce tableau fait apparaitre la similitude existant entre ces trois éléments qui constituent les ferrides. Le fer et le cobalt admettent des ions bivalents et trivalents du rayon ionique semblable d'où leur comportement géochimique très voisin. Le nickel, toujours bivalent à l'état ionique, suivra aussi le cobalt, mais l'ensemble du couple Co-Ni sera moins homogène dans l'altération de surface que dans leur localisation dans les roches magmatiques. Leur affinité géochimique n'en demeure pas moins bien marquée, et pourra se manifester avec d'autres ions bivalents (manganèse, zinc, cadmium, etc.)

ou trivalents (chrome, aluminium).

Dans les roches ignées, on constate un enrichissement dans les roches basiques et ferro-magnésiennes, à l'image du chrome, les ions Mg^{2+} (R = 0,78 Å) et Fe^{2+} (R = 0,83 Å) seront remplacés par le nickel et le cobalt dans des minéraux tels que l'olivine, les pyroxènes, les amphiboles etc... D'après WAGNER et MITCHELL (1943) le nickel de rayon ionique plus petit est concentré dans les roches ultrabasiques cristallisées les dernières ; le cobalt suivrait, dans cette phase magmatique, plus aisément le magnésium. CARR et TUREKIAN (1961) concluent aussi dans ce sens.

Dans le cycle d'altération de surface, la cohésion cobalt-nickel sera moins marquée, et ces deux éléments prendront deux directions différentes, bien que peu éloignées.

L'ion Ni^{2+} va se concentrer dans les phyllosilicates : contrairement à Fe^{2+} et à Mn^{2+}, l'ion Ni^{2+} est très stable en solution aqueuse et va se fixer dans les produits d'altération et les minéraux secondaires de néoformation.

Le cobalt, qui peut avoir deux valences, va sous l'action de l'oxydation s'accumuler dans les dépôts de fer et de manganèse (pour former des Wads). Le cobalt concentré dans les minéraux ferro-magnésiens suivra le fer dans la formation de goethite en milieu ferrallitique (WOLFENDEN 1965). BUTLER (1953) démontre que le rapport Co/Ni décroit pendant l'altération des roches ignées, et SHORT (1961) va plus loin en prouvant que le rapport Co/Ni décroit dans les sols acides, et croit dans les sols basiques.

Les formations latéritiques d'après LANDERGREN (1948) accusent une concentration en cobalt (300 ppm) et en nickel (180 ppm), et conclue que dans les fractions argileuses la teneur en nickel est plus forte que celle en cobalt, et inversement dans les fractions grossières. ATAMAN (1964) constate, enfin, la formation de minéraux argileux mickelifères : montmorillonite, chlorite, vermiculite. Le cobalt serait moins fréquent dans les phyllites, par suite de son lessivage possible sous forme d'hydroxyde.

72 - COMPORTEMENT DU NICKEL ET DU COBALT DANS LA FRACTION 0 à 2µ.

Les valeurs rencontrées permettent les constatations suivantes, en accord avec ce qu'a écrit LANDERGREN (1948) et d'autres auteurs :

- Le cobalt et le nickel sont bien représentés dans la fraction argileuse mais à des teneurs relativement plus faibles (40 à 100 ppm pour le nickel, et 30 à 80 ppm pour le cobalt) que celles le plus souvent citées (200 ppm pour le nickel, et 100 à 180 ppm pour le cobalt).
- Comme pour le chrome, le nickel et le cobalt sont liés à la présence d'hydroxydes ferriques. Ainsi, le profil DG 20 de Côte d'Ivoire où la goethite est absente contient 10 à 12 ppm de nickel, et très peu de cobalt (inférieur à 10 ppm). Les horizons ferrugineux tropicaux du profil du Dahomey relèvent la même teneur en cobalt et en nickel (60 à 80 ppm). Le sol de la République Centrafricaine (OD 371 à 375) présente des valeurs relativement élévées en nickel et en cobalt mais toujours à peu près constantes le long du profil, sauf dans l'horizon profond où la teneur n'est que 90 et 50 ppm.
- On peut faire aussi un parallèle avec le manganèse qui sera associé également à la présence de goethite et d'hydroxydes de fer. Comme l'écrit WOLFENDEN (1965) : le nickel et le cobalt dans la fraction argileuse suivent aussi cette voie. Mais il n'est guère possible devant la monotonie de la nature et de la concentration des minéraux argileux déterminés par diffractométrie, de situer la part de nickel (à l'état d'ion Ni 2+) fixé dans les argiles. L'essentiel de ces deux éléments parait pour la plus grande part, en relation avec la teneur en Fe_2O_3.

73 - COMPORTEMENT DU NICKEL ET DU COBALT DANS LA FRACTION 2 à 20 µ ET 20 à 35 µ.

D'une façon générale, on constate une forte baisse de la teneur de ces deux éléments dans le limon fin et grossier. Seuls les sols ferrallitiques typiques présentent encore des valeurs notables pour le nickel (40 à 60 ppm) notamment dans le sol de Madagascar, et celui de la République Centrafricaine qui sont des sols moyennement desaturés Celà est en accord avec les valeurs rencontrées pour le manganèse. De même la zone d'induration du profil HY du Cameroun, offre un accroissement des teneurs dans ces deux éléments. Mais le cobalt est presque totalement absent dans la fraction 2 à 20 µ, et totalement lessivé dans la fraction grossière (20 à 35 µ), excepté de faibles concentrations (10 à 20 ppm) dans les

zones de ferrallitisation plus intense (horizon YH 280 du sol de Madagascar). L'absence de minéraux primaires ferro-magnésiens constatée dans l'étude sur les minéraux lourds susceptibles de contenir du cobalt et du nickel en est la cause, et leur destruction lors de l'évolution ferrallitique libère les éléments qui se fixent alors préferentiellement dans la fraction 0 à 2 µ: soit dans les minéraux secondaires, soit dans les dépôts de fer et de manganèse.

Enfin, il convient de noter que le substratum acide de ces sols ne favorise guère une concentration de ces éléments, dont les teneurs sont beaucoup plus élevées quand la roche-mère est basique.

CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT DU COBALT ET DU NICKEL.

L'étude des résultats nous amène aux constatations suivantes :

- ces deux éléments, se trouvent concentrés dans la fraction argileuse 0 à 2 µ :
  - soit par fixation dans les minéraux argileux (surtout pour le nickel)
  - soit par concentration avec les hydroxydes ferriques, et les concrétionnements de fer et de manganèse.
- cette variation de teneur parait liée à l'intensité de la ferrallitisation notamment dans des profils très évolués (Madagascar) où les teneurs sont toujours relativement fortes (présence de goethite et d'hématite).
- le substratum granitique contenant peu de minéraux ferro-magnésiens explique le faible niveau de teneur rencontré dans l'ensemble des fractions.

CHAPITRE VIII - LE MANGANESE

81 - CARACTERES GEOCHIMIQUES

Il y aurait beaucoup à dire sur le manganèse que l'on considère souvent comme un élément majeur et que nous avons étudié ici parmi les éléments à l'état de trace. C'est en effet, un élément abondant dans la lithosphère, au même titre que le titane, notamment dans les roches ignées, et dans des formations concrétionnées ou localisées (dentrit s de manganèse).

GOLDSCHMIDT (1949) cite 0,09 % de manganèse, soit 0,12 % de MnO dans l'écorce terrestre. C'est donc un élément dont le caractère géochimique dominant sera la lithophilie, et son affinité pour l'oxygène est bien connue, quelsque soient les degrés de valence multiples qui sont susceptibles de le faire passer par divers degrés d'oxydation (le manganèse peut être rencontré à l'état d'ion Mn^{+} jusqu'à Mn^{7+}). Les ions les plus stables dans le domaine géochimique sont Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}. Ses caractères sont les suivantes :

Numéro atomique	25
Masse atomique	54,93
Rayons ioniques	Mn^{2+} R = 0,91 Å
	Mn^{3+} R = 0,70 Å
	Mn^{4+} R = 0,52 Å

Hormis son caractère oxyphile très prononcé dans la lithosphère, il est susceptible de former des composés sulfurés du type MnS(alabandite), et de s'allier à certains acides organiques. Nous insisterons surtout sur la possibilité de former des minéraux indé-

pendants (comme le chrome et lezirconium) : soit des silicates sous forme de Mn^{2+} qui peut prendre la place de Fe^{2+} dans les silicates ferro magnésiens (pyroxènes, amphiboles, péridots), ou former des silicates uniquement magnésifères du type SiO_4Mn_2 (téphroïte) et (Si_2O_6) Mn_2 (Rhodonite) ; soit des oxydes et hydroxydes de manganèse où on le rencontre sous forme d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les spinelles : Haussmanite (Mn_3O_4)pyrolusite (MnO_2), manganite (MnOOH) etc... ; sont enfin des carbonates comme la rhodochrosite ($MnCO_3$).

Dans les roches ignées il accompagne surtout le fer et se trouve à l'état d'ion Mn^{2+} et Mn^{3+} : sa teneur est stable, bien qu'elle soit un peu élevée dans les roches ultrabasiques. Ainsi le manganèse diffère du chrome qui est enrichi dans les premiers stades de la cristallisation des magmas, d'après RANKAMA et SAHAMA qui citent 965 ppm de Mn dans les granites.

Au cours de l'altération de surface, le manganèse va suivre deux processus différents : soit une mise en solution et un lessivage de Mn^{2+} sous forme de bicarbonate $Mn(HCO_3)_2$ stable, qui ira enrichir la solution d'altération, soit une précipitation sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse dans lequel il se trouve inclus sous forme d'ion Mn^{3+} et Mn^{4+}. Dans les sols, il semble qu'il se produise un équilibre entre la mobilité des ions Mn^{2+} en solution qui seront oxydés en Mn^{4+} au contact de l'atmosphère, et la fixation de cet élément à un haut degré d'oxydation. Il convient aussi de tenir compte de la présence de matière organique qui fixeront le manganèse sous forme d'humates, et de la possibilité pour cet élément de se comporter comme une base échangeable (au même titre que Mg et Ca) sous forme d'ion Mn^{2+}. Signalons aussi à la suite de GOLDSCHMIDT (1949) l'importance du pH : une carence en manganèse pourrait s'expliquer par un pH trop bas (< 4) qui favorise le lessivage de cet élément, ou un pH trop élevé ($> 7,8$)qui entraine l'insolubilisation sous forme d'oxydes. MITCHELL (1944) cite 200 ppm de manganèse dans les sols et pense que la décomposition des roches et l'enrichissement en manganèse est favorisé par un climat humide et chaud. RANKAMA met en rapport la formation d'hydroxydes de fer et de manganèse dûe à la décomposition du bicarbonate. WOLFENDEN (1965) suppose un enrobage des minéraux argileux par les produits de décomposition du bicarbonate de manganèse en citant une teneur de 2 200 ppm dans les argiles.

82 - COMPORTEMENT DU MANGANESE DANS LA FRACTION 0 à 2 µ.

Le manganèse admet dans l'ensemble les mêmes variations que celles que nous avons constaté pour l'ensemble des éléments voisins du fer. Un pH faible entraine une carence en manganèse, ainsi le profil DG 20 de Côte d'Ivoire, dont le pH se situe entre 3,7 et 4,0, ne donne que 100 à 120 ppm de manganèse. L'ensemble des sols fortement desaturés à pH assez faible (inférieur à 5,5) admettent des valeurs assez faibles de l'ordre de 300 à 400 ppm. Les horizons moyens des sols moyennement désaturés confirment aussi cette tendance. Par contre, dès que le pH remonte, comme dans les horizons ferrugineux tropicaux du profil VSU du Dahomey où le pH varie de 7,7 à 6,1, le manganèse atteint une forte teneur (1 500 ppm) sans doute liée à la formation d'oxydes de fer, de titane et de chrome. L'approche de la roche-mère se matérialise alors par une baisse très sensible de cette teneur (25 ppm dans l'arène granitique du sol de Madagascar, et 450 ppm dans l'horizon profond du sol du Dahomey). La fixation de cet élément dans les cortèges argileux (kaolinite, illite) est probable, mais difficilement décelable.Par contre la présence de goethite et d'éléments ferrugineux s'accompagne d'une augmentation de teneur en manganèse, ce qui laisse supposer une précipitation de cet élément sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes.

83 - COMPORTEMENT DANS LA FRACTION 2 à 20 µ et 20 à 35 µ.

La fraction granulométrique correspondant aux limon fin sera affectée par les mêmes caractères que ceux de la fraction fine et le lessivage du manganèse dans le profil DG 20 de Côte d'Ivoire se retrouve ici. On observe dans l'ensemble une concentration plus élevée en manganèse dans ces fractions plus grossières, dûe à la présence prépondérante d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse associé au fer, ainsi que des minéraux primaires silicatés ferro-magnésiens. Le profil du Dahomey a un comportement quelque peu différent des autres sols : dans les horizons décrits comme étant ferrugineux tropicaux donnent une teneur en manganèse de 2 000 ppm dans la fraction inférieure à 2 µ, qui diminue ensuite jusqu'à 600-500 ppm dans la fraction 2 à 20 µ, et même 200 à 300 ppm dans la fraction 20-35 µ. Le matériau ferrallitique sous-jacent montre une variation de teneur bien moindre (300-400 ppm) avec un léger enrichissement dans la fraction argileuse (jusqu'à 800 à

1 000 ppm). Ceci tendrait à prouver que le manganèse enrichi dans la fraction fine des horizons ferrugineux, est facilement lessivé dans les tailles granulométriques plus élevées (ceci en présence d'un pH assez voisin de l'alcalinité).

CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT DU MANGANESE :

Cet élément est enrichi dans la fraction fine dans une gamme de pH compris entre 5 et 6. Il est lessivé, dans cette fraction, dès que le pH prend des valeurs plus basses. Son comportement est à mettre en regard avec celui d'autres éléments tels que le chrome, le nickel, le cobalt et le fer, au moins en ce qui concerne la fraction argileuse.

Dès que la granulométrie augmente, il est représenté par des minéraux qui lui sont propres, souvent associé à l'induration, soit par des minéraux primaires ferro-magnésiens non encore altérés ou en voie d'altération.

Conclusions Générales

Au terme de cette étude, il convient de dégager, en les résumant, les conclusions générales qui en découlent, et le complément que ce travail peut apporter à la connaissance des sols ferrallitiques, dans le domaine des éléments à l'état de traces.

Nous avons évoqué l'importance que prend la roche-mère dans ce genre d'étude : il ne nous a pas été possible de nous procurer le substratum sur lequel se sont formés les sols ferrallitiques inclus dans notre recherche. De tels profils atteignent de grandes profondeurs, et il est même difficile d'assurer, quand on peut récolter un fragment de roche saine, que ce soit véritablement la roche-mère et que celle-ci soit en place. Les sols étudiés ici admettent tous un substratum granitique acide, ce qui laisse supposer peu de variations des teneurs en éléments à l'état de trace, de par la composition en éléments majeurs de ces roches, et les cortèges de minéraux lourds rencontrés dans les fractions inférieures à 500 μ. Cette réserve étant faite, nous rappellerons que nous nous sommes placés dans une optique pédologique et granulométrique, et non dans le cadre d'une étude des altérations de surface.

Ainsi, nous pouvons résumer nos conclusions de la façon suivante :

a. <u>du point de vue granulométrique</u> :

- La plupart des éléments à l'état de traces se trouvent concentrés dans la fraction fine et ultra-fine du sol (fraction inférieure à 2 μ). C'est le cas du gallium qui confirme son affinité pour l'aluminium, et qui est lié à la présence de gibbsite. Le cobalt, le nickel et, par certains côtés, le vanadium et le cuivre accusent leur tendance sidérophile, et se rencontrent en présence d'hydroxydes de fer (goethite). Le manganèse, dans une gamme de concentrations plus fortes, est aussi lié aux ferrides.

- par contre, le zirconium, dont le comportement laisse à penser qu'il est essentiellement lié au zircon, atteint de fortes teneurs dans les fractions les plus grossières. Il est suivi dans cette voie par le plomb dont le fort rayon ionique ne permet son admission que dans les feldspaths. Le zirconium et le plomb vont s'enrichir donc dans les fractions grossières (20 à 35 μ) : l'un associé à un minéral très résistant et présent encore dans la fraction fine, l'autre inclus dans les feldspaths inaltérés dans le limon grossier, et presque totalement lessivé dans la fraction fine.

- Enfin, il apparaît, dans certains profils, que la taille granulométrique n'a pas d'influence directe sur les teneurs de certains éléments : c'est le cas, par exemple, du chrome et aussi du vanadium dans le profil DG 12 (sol forte-

(sol fortement désaturé de Côte d'Ivoire). Cette constance dans la teneur porte à penser que ces éléments libérés par les processus de ferrallitisation et d'altération des minéraux primaires, se trouvent absorbés dans les minéraux secondaires de néoformation.

Ainsi, l'accroissement de la taille granulométrique amène, de façon plus ou moins marquée selon l'intensité de la ferrallitisation, une véritable "ségrégation" des éléments à l'état de traces :

. certains sont de plus en plus carencés et accumulés dans la fraction inférieure à 2 µ,

. d'autres n'admettent que peu de variations,

. les derniers enfin, se concentrent dans le limon grossier.

b. <u>du point de vue de l'intensité de la ferrallitisation</u> :

L'intense altération résultant de la mise en place du matériau ferrallitique va quelque peu modifier le schéma général que nous venons de dégager vis-à-vis de la granulométrie. D'une façon générale, les profils fortement ferrallitiques (pH acide, présence de gibbsite et de kaolinite, rapport SiO_2/Al_2O_3 inférieur à 2) marquent une nette tendance à l'accumulation des éléments à l'état de trace. Cette tendance est encore très accentuée dans la fraction granulométrique 2 à 20 µ, et s'atténue beaucoup ensuite dès qu'apparaissent les minéraux primaires compris dans la fraction 20 à 35 µ : c'est ce que l'on observe dans le sol de Madagascar. On relève aussi ce caractère dans les horizons profonds du profil VSU du Dahomey, où l'on note une nette concentration en éléments liés aux ferrides (Cr, Ni, Co) dans les horizons de surface ferrugineux.

Il est d'autre part difficile de dégager, devant la monotonie des minéraux argileux détectés aux Rayons X, des corrélations avec des argiles particulières. La kaolinite est présente dans tous les profils, et ce sont l'apparition ou la disparition des hydroxydes de fer et d'aluminium qui semblent être mises en rapport avec la concentration ou la carence des éléments à l'état de trace.

Bibliographie

ADAMS (J.A.S.) and RICHARDSON (K.A.) - 1960.- Thorium, uranium and zirconium concentration in bauxite. Econ. Geol. 55, pp. 1653-1675.

AHRENS (L.H.) - 1945.- Trace elements in clays. South African J. Sci, vol. XLI, pp. 152-160.

ALEXANDER (G.B.) et al - 1954.- The solubility of amorphous silica in water. J. Phys. Chem., 58, pp. 453-455.

ALEXANDER (L.T.) et CADY (J.G.) - 1962.- Genesis and hardening of lateritic in soils. 90 p. (UDSA. Techn. Bull. 1282).

ATAMAN (G.) - 1964.- Oligo-éléments dans les argiles. Rev. Inst. Fr. Pétrole, 19, pp. 958-969.

ATAMAN (G.) - 1966.- Géochimie des minéraux argileux dans les bassins sédimentaires marins. Etude sur le bassin triasique du Jura. Strasbourg 1966, 237 p. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine, n° 25, 237 p.

AUBERT (G.) et HENIN (S.) - 1945.- Relations entre le drainage, la température et l'évolution des sols. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 220, pp. 330-332.

AUBERT (G.) - 1954.- Les sols latéritiques. Conférence générale n° 7. C.R. 5° Congr. Inst. Sci. Sol, Léopoldville.

AUBERT (G.) et DUCHAUFOUR (Ph.) - 1956.- Projet de classification des sols. C.R. 6° Congr. Internation. Sci. Sol, Paris, pp . 597-604.

AUBERT (G.) et BOULAINE (J.) - 1967.- La Pédologie. Que sais-je ? P.U.F., n° 352.

BARRAUD (J.) - 1960.- Principes de radiocristallographie. Masson éd.

BAUER (M.) - 1898.- Beiträge zur Geologie der Seychellen insbesondere zur Kenntnis der Laterits. Neues Jahrb. Mineral., vol. 2, pp. 163-219.

BONIFAS (M.) - 1959.- Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. Thèse Ing. Docteur, Université de Strasbourg.

BOULVERT (Y.) - 1968.- Comparaison entre les grands types de sols de la région de Bossangoa (République Centrafricaine). Rapport ORSTOM.

BRAY (J.M.) - 1942.- Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from James town, Colorado. Bull. Geol. Soc. Amer. 53, p. 765.

BRINDLEY (G.W.) - 1951.- X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The Mineralogical Society, London, 345 p.

BRINDLEY (G.W.) - 1961.- Kaolin serpentine and rindred minerals in G. Brown. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Miner. Soc. (Clay Minerals Group). London, 1961.

BROWN (G.) - 1961.- The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society (Clay Minerals Group). London.

BUCHANAN (F.) - 1887.- A journey from Malabar through the countries of Mysore, Canara and Malabar. Vol. 2, pp. 436-460, London. East India Company.

BUTLER (J.R.) - 1953.- The geochemistry and mineralogy of rock wathering. I : The Lizard area, Cornwall. Geochim. Cosmo. Acta, 4, pp. 157-178.

BUTLER (J.R.) - 1954.- The geochemistry and mineralogy of rock wathering. 2 : The Nordmarka area, Oslo. Geochim. & Cosmochim. Acta, 6, pp. 268-281.

CAILLERE (S.) et HENIN (S.) - 1963.- Minéralogie des argiles. Masson & Cie, Paris, 356 p.

CAMEZ (Th.) - 1962.- Etudes sur l'évolution des minéraux argileux dans les sols des régions tempérées. Strasbourg, 90 p.

CANCIO FRAGOSO (M.A.) - 1959.- Microelementos en Solos de Angola. Memorias da Junta de Investigaçôes do Ultramar. Lisboa.

CAROLL (D.) - 1953.- Weatherability of zircon. J. sedimentary petrology, vol. 23, ; n° 2, pp. 106-116.

CARR (M.H.) et TUREKIAN (K.K.) - 1961.- The geochemistry of cobalt. Geochim. & Cosmochim. Acta, 23, pp. 9-60.

CHAMBERLAIN (G.T.) - 1962.- The spectrographic determination of trace elements using a three-step filter and the Respektra Calculator. Applied Spectroscopy, vol. 16, n° 1.

CHAPMAN (S.L.) and HORN (M.E.) - 1968.- Parent material uniformity and origin of silty soils in Northwest Arkansas based on Zirconium-Titanium contents. Soil Sc. Soc. Am. Proc. 32, 265.

DABIN (B.) - 1963.- Etude pour la reconversion des cultures de Caféier dans la République de Côte d'Ivoire. B.D.P.A. - O.R.S.T.O.M., n° 63/36/X.

DEGENS (E.T.) et col. - 1957.- Environ metal studies of carboniferous sediments. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 41, p. 2427.

DELVIGNE (J.) - 1965.- Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Mém. ORSTOM, 13, 177 p.

DUCHAUFOUR (Ph.) - 1965.- Précis de Pédologie. Masson et Cie, Paris, 2e ed. 481 p.

DUPLAIX (S.) - 1958.- Détermination microscopique des minéraux des sables. 2e ed. Libr. Polytech. Ch. Béranger, Paris.

EVANS (J.W.) - 1910.- The meaning of the term "Laterite". Geol. Mag. vol. 5, n° 7, pp. 189-190.

FREDRICKSON (A.F.) - 1948.- Mode of occurrence of Titanium and Zirconium in laterites. Am. Mineralogist, vol. 33, pp. 374-377.

FRIPIAT (J.J.) - 1958.- Les argiles des sols tropicaux. Silic. industr., t. XXIII, n° 12, pp. 623-633.

GASTUCHE (M.C.), DELVIGNE (J.) et FRIPIAT (J.J.) - 1954.- Altération géochimique des Kaolinites. Comptes rendus du V° Congrès international de la Science du Sol, Léopoldville.

GEDEON (T.G.) - 1952.- The possibility of bauxite formation. Act. geol. Hung., t. I, fasc. 1-4, pp. 65-77.

GOLDSCHMIDT (V.M.) - 1937.- The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc. London, Pt. 1, pp. 655-673.

GOLDSCHMIDT (V.M.) - 1954.- Geochemistry. Clarendon Press, Oxford.

GONI (J.) - 1966.- Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques. Mémoires BRGM, n° 45.

GORDON (M.) and MURATA (K.J.) - 1952.- Minor elements in Arkansas bauxite. Econ. geol. 47, pp. 169-179.

GRIM (R.E.) - 1953.- Clay mineralogy. Mac Graw Hill Cie.

GUINIER (A.) - 1964.- Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris.

HARRASSOWITZ (H.) - 1926.- Lateritmaterial und versuch erdgeschichtlicher Answertung. Fortschr. Geol. Palaeont., vol. 4, n° 14, pp. 253-266.

HENIN (S.) et CAILLERE (S.) - 1963.- Minéralogie des argiles. Masson et Cie.

HERVIEU (J.) - 1966.- Contribution à l'étude de l'alluvionnement en milieu tropical. Thèse Sci. Nat., Paris.

HERVIEU (J.) et NALOVIC (Lj) - 1965.- Dosage des éléments Co, Ni, Cu, Zn et leur distribution dans quelques types de sols de Madagascar. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. III, fasc. 3, pp. 237-269.

HIRST (D.M.) - 1962.- The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria II. The localisation and distribution of trace elements. Geochimica Cosmo. Acta, 26, pp. 1147-1187.

HOORE (J. d') et al - 1954.- Les argiles tropicales et leur oxyde de fer de recouvrement. Conf. Interafric. Sols, 2, Léopoldville, vol. I, pp. 257-260.

KAISER (H.) - 1948.- Théorie et techniques de l'emploi du calculateur Respektra. Spectrochim. Acta, 3, pp. 159-190.

KELLOG (C.E.) - 1949.- Preliminary suggestions for the classification and nomenclature of great soils groups in tropical and equatorial regions. Comm. Bur. Soil Sci.(Techn. Commun. n° 46).

KEYSER (W.L. de) - 1964.- Contribution à l'étude du système silice-alumine. Bull. Soc. Fr. Ceram. 62, pp. 19-34.

LACROIX (A.) - 1913.- Les latérites de Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés. Nouv. Arch. Mus. Hist. Nat., vol. V, pp. 255-356.

LAGACHE (M.) - 1966.- Quelques observations sur le choix des étalons internes et sur la précision dans le dosage des éléments majeurs des roches par spectrographie d'émission dans l'arc. Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr., 89, pp. 462-468.

LANDERGREN (St.) - 1959.- Sur la distribution du Bore dans les sédiments marins argileux. Coll. Internation. CNRS, 83, pp. 29-32.

LAPADU-HARGUES - 1968.- Conférences de géochimie. Clermont-Ferrand.

LAPPARENT (J. de) - 1930.- Les bauxites de la France méridionale. Mém. Carte Géol. France. Impr. Nat. Paris, 187 p.

LAUGHLIN (R.J.W. Mac) - 1959.- The geochemistry of some kaolinitic clays. Geochim. & Cosmochim. Acta, 17, pp. 11-16.

LENEUF (N.) - 1959.- L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés. Publ. ORSTOM, 210 p.

LEUTWEIN (F.) - 1941.- Geochemie und Vorkommen des Vanadiums. Ber. freiberger geol. Ges., 18, p. 73.

LUCAS (J.), CAMEZ (T.) et MILLOT (G.) - 1959.- Détermination pratique aux rayons X des minéraux argileux simples et interstratifiés. Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine, t. 12, fasc. 2, Strasbourg.

LUCAS (J.) et JEHL (G.) - 1961.- L'étude de l'action de la chaleur sur la chlorite et la kaolinite par diffraction aux rayons X. Application à la distinction de ces minéraux. Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine, 14, pp. 159-173.

LUCAS (J.) - 1962.- La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etude sur les argiles du Trias. Mém. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine, 23, 202 p.

MAIGNIEN (R.) - 1966.- Compte-rendu de recherches sur les latérites. UNESCO Recherches sur les ressources naturelles. IV.

MAIGNIEN (R.) - 1958.- Le cuirassement des sols en Guinée. 239 p. Mém. Carte Géol. Alsace-Lorraine, n° 16.

MARTIN (F.J.) et DOYNE (H.C.) - 1927.- Laterite and lateritic soils in Sierra Leone. J. Agric. Sc., vol. 17, pp. 530-547.

MICHAUD (R.) - 1945.- Sur l'absence de la raie de grand espacement dans les diagrammes aux rayons X des fractions argileuses des sols. C.R. Ac. Sci. Paris, t. 220, pp. 53-54.

MILLOT (G.) - 1949.- Relations entre la constitution et la génèse des roches sédimentaires argileuses. Géol. Appl. & Prosp. min., t. II, n° 2-3-4.

MILLOT (G.) et BONIFAS (M.) - 1955.- Transformation isovolumétrique dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation. Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine, t. 8, fasc. 1.

MILLOT (G.) - 1964.- Géologie des argiles. Masson et Cie, Paris, 499 p.

MITCHELL (R.L.) - 1944.- The distribution of trace elements in soils and grasses. Proc. Nutrit. Soc., vol. I, n° 3-4, pp. 183-189.

MITCHELL (R.L.) - 1945.- Cobalt and Nickel in soils and plants. Soil Sci., vol. [illegible], pp. 63-69.

MOLINET (F.) - 1964.- Principe du calculateur graphique Respektra. Note bibliographique - SECPIA.

MOHR (E.C.J.) - 1944.- Soils of equatorial regions. Edwards Brothers, Ann. Arbor, Mich., 766 p.

MORITA (Y.) - 1955.- Distribution of copper and zinc in various phases of the earth materials. J. Earth Sc. Nagoya, 3, n° 1.

NAGELSCHMIDT (G.) - 1941.- Aggregate technique. J. Sci. Instrum., 18, p. 100.

NICHOLLS (G.D.) and LORING (D.H .) - 1962.- The geochemistry of some British carboniferous sediments. Geochim. & Cosmochim. Acta, 26, pp. 181-223.

NYE (P.H.) - 1955.- Laboratory studies on the development of a tropical catena over granitic gneiss. J. Soil Sci , vol. 6, pp. 63-72.

OERTEL (A.C.) - 1961.- Relation between traces elements concentrations in soils and parent material. J. Soil Sci. 12, pp. 119-128.

OERTEL (A.C.) and GILES (J.B.) - 1961.- A study of some brigalow soils based on trace elements profiles. Austral. J. Soil Res., 2, pp. 162-172.

OKAMATO (G.) et al - 1957.- Properties of silica in water. Geochim. Cosmochim. Acta, 12, pp. 123-132.

PAULING (L.) - 1960.- The nature of the chemical bond; the structures of molecules and crystals. Cornell Univ. Press, Ithaca-N.Y., 644 p.

PEDRO (G.) - 1964.- Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Thèse Sc. INRA, Paris, 345 p.

PENDLETON (R.L.) - 1936.- On the use of the term laterite. Amer. Soil Surv. Bull. 17, pp. 102-108.

PIAS (J.) - 1968.- Contribution à l'étude des formations sédimentaires tertiaires et quaternaires de la Cuvette Tchadienne et des sols qui en dérivent (République du Tchad). Thèse. Sci. Paris.

PINTA (M.) et OLLAT (C.) - 1961.- Recherches physico-chimiques des éléments-traces dans les sols tropicaux. Geochim. & Cosmochim. Acta, vol. 25, n° 1, pp. 14-23.

PINTA (M.) - 1962.- Recherche et dosage des éléments-traces. Dunod ed., Paris.

RAESIDE (J.D.) - 1959.- Stability of index minerals in soils with particular reference to Quartz, Zircon and Garnet. J. Sed. Petrol., 29, pp. 493-502.

RANKAMA (K.) and SAHAMA (T.G.) - 1949.- Geochemistry. Univ. Chicago Press, Chicago .

RIVIERE (A.) - 1946.- Méthode simplifiée de diagnose roent-génographique des argiles. Application à l'étude des braivaisites. Leur évolution géologique. Bull. S.G. Fr., t. 16, p. 463.

RIVIERE (A.) - 1952.- La granulométrie des sédiments argilo-vaseux est susceptible d'une expression analytique générale. Notion de "faciès granulométrique". C.R.Ac.Sci., t. 254, pp. 2628-2630.

RIVIERE (A.) et VERNHET (S.) - 1952.- Représentation graphique de la granulométrie. Bull. SGF, 6° sér., t. II, pp. 145-154.

RIVIERE (A.) et VERNHET (S.) - 1952.- Expression analytique de la granulométrie. Bull. SGF, 6° sér., t. II, pp. 155-167.

RIVIERE (A.) - 1960.- Généralisation de la méthode des "faciès granulométriques" par extension de la notion d'indice d'évolution. Détermination de celui-ci. C.R.Ac. Sci., t. 250 , pp. 2917-2919.

RIVIERE (A.) et VERNHET (S.) - 1961 - Sur certaines anomalies granulométriques ... C.R.Ac.Sci., t. 232, pp. 1858-1860.

ROBINSON (G.W.) - 1949.- Soils, their origin, constitution and classification. London, Th. Marby. 3° ed., 573 p.

SANDELL (E.B.) and GOLDICH (S.S.) - 1943.- The rarer metallic constituents of some american igneous rocks. J. Geol., 51, pp. 99-117, 167-189.

SANTOS-YNIGO (L.) and ESGUERRA (F.B.) - 1961.- Geology and geochemistry of the nickeliferous laterites of Nonoc and adjacent islands, Suriago Province, Philippines.

SEGALEN (P.) - 1957.- Etude des sols dérivés des roches volcaniques basiques à Madagascar. Mem. Inst. Sci. Madagascar, t. VIII, sér. D , 182 p.

SEGALEN (P.) - 1964.- Le fer dans les sols. Cah. ORSTOM, Paris, 150 p.

SEGALEN (P.) - 1965.- Les produits alumineux dans les sols de la zone tropicale humide. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., III, 2, pp. 149-176, III, 3; pp. 179-205.

SHAW (D.M.) - 1964.- Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines. Masson éd., Paris, 237 p.

SHORT (N.M.) - 1961.- Geochemical variation in four residual soils. J. Geol. 69, pp. 534-571.

SLATER (C.S.) and HOLMES (R.S.) - .- U.S. Dept.agric.tech. Bull. 552.

SMITH (B.R.) and BUOL (S.W.) - 1968.- Genesis and relative weathering intensity studies in three semiarid soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32, pp. 261-265.

STEVENS (R.E.) and CARON (M.K.) - .- Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. Amer. Miner. 13, pp. 195-207.

STROCK (L.W.) - 1941.- Geochemical data on Saratoga mineral waters applied in deducing a new theory of their origin. Amer. J. Sci., vol. 239, pp. 857-898.

SWAINE (D.J.) and MITCHELL (R.L.) - 1960.- Trace-element distribution in soils profiles. J. Soil Sci., 11, pp. 347-368.

U.S. Department of Agriculture - Soil Survey Statt - 1960.- Soil classification, a comprehensive system, 7 th approximation. Washington D.C.

VINE (H.) - 1949.- Nigerian soils in relation to parent material, pp. 22-29, (Comm. Bur. Soil Sc. Tech. Comm. 42).

VOLKOFF (B.) et WILLAIME (P.) - 1966.- Les sols de la région Ouest-Savalou. Notice explicative de la carte pédologique au 1/100 000 du secteur Zon-Savalou. Rapport ORSTOM.

WAEGEMANS (G.) - 1951.- Latérites et bauxites. Bull. agric. Congo Belge, XLII, pp. 567-574.

WAGER (L.R.) and MITCHELL (R.L.) - 1943.- Preliminary observations of the distribution of traces elements in the rocks of the Skaergaard intrusion, Greenland. Min. Mag. 26, pp. 283-296.

WAMBEKE (A.R. Van) - 1962.- Criteria for classifying tropical soils by age. J. Soil Sci., vol. 13, n° 1, pp. 124-132.

WARTH (H.) and WARTH (F.J.) - 1903.- The composition of Indian laterite. Geol. Mag., vol. 4, n° 10, pp. 154-159.

WICKMAN (F.E.) - 1943.- Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and of differenciation by crystallization. Geol. Fören. Stockholm, 65, p. 371.

WOLFENDEN (E.B.) - 1963.- Sematan and Lundu area, West Sarawak. British Borneo Geol. Survey, report 1, 159 p.

WOLFENDEN (E.B.) - 1965.- Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation in Sarawak, Malaysia. Geochim. & Cosmochim. Acta, vol. 29, pp. 1051-1062.

WOLLAST (R.) - 1961.- Aspect chimique du mode de formation des bauxites du Bas-Congo. Bull. Séances Ac. Roy. Belge Sc. O.M., VII, 3, pp. 468-489.

TABLE DES MATIERES.

AVANT- PROPOS .

INTRODUCTION GENERALE I

Ière PARTIE : TECHNIQUES et METHODES

Introduction 5

Chapitre I : La granulométrie du sédiment 8
II - La méthode granulométrique cumulative 9
III - Préparation de l'échantillon 9
II2 - Granulométrie de la fraction fine .... IO
II3 - Granulimétrie de la fraction sableuse. II

I2 - Représentation graphique des résultats ... II
I2I - Les courbes granulométriques cumulatives II
I22 - Les courbes granulométriques de fréquence I4

I3 - La méthode par décantations successives .. I5

Conclusions sur les analyses granulométriques I7

Chapitre II : L'étude chimique de la fraction fine des sols

2I - Etude des éléments majeurs
2II - La mise en solution par attaque triacide 2I
2I2 - La spectrophotométrie de flamme : dosage Na^+ et K^+ 25
2I3 - La spectrophotométrie d'absorption atomique .. 29
2I3-I - Principes généraux 30
2I3-2 - Mode opératoire : dosage Al^{3+}, Fe^{3+}? Ca^{2+}, Mg^{2+} .. 36
2I4 - Autoanalyseur Technicon 39

22 - Détermination des éléments à l'état de traces
22I - La spectrographie d'émission dans l'arc électrique 4I
22I-I - Rappel de notions théoriques ... 4I
22I- 2- L'appareillage 42
22I-3 - Mode opératoire 43
222 - Les résultats 47
222-I - Application de la méthode 47
222-2 - L'erreur dans l'analyse spectrographique 52
222-3 - Conclusions 54

Chapitre III : La minéralogie du sédiment
3I - Les argiles
3II - Les minéraux argileux 56
3I2 - Les hydroxydes 6I
3I3 - Méthodes d'étude et détermination des minéraux argileux 63
3I3-I - La diffraction aux Rayons X 63
3I3-2 - Les analyses thermiques 69
32 - Les minéraux lourds 7I

2ième PARTIE : LES SOLS FERRALLITIQUES

Chapitre I : Définitions et classifications 72
II - La Latéritisation 73
II-I - Historique 73
II-2 - Définition 74
II-3 - Caractéristiques des latérites 75

I2-La ferrallitisation 78
I2-I - L'altération ferrallitique : sa génèse et son action 78
I2-2 - L'altération ferrallitique : ses résultats 8I

I3 - Les sols ferrallitiques 84
I3-I - Définitions et caractéristiques 84
I3-2 - Classification 90

Chapitre II : Les sols ferrallitiques fortement désaturés 93
2I - SOl ferrallitique fortement désaturé de Côte d'Ivoire 93
2II - Description et caractéristiques 93
2I2 - Les résultats analytiques

22 - Sol ferrallitique fortement désaturé de Côte d'Ivoire 95
22I - Description et caractéristiques .....
222 - Les résultats analytiques .....

23 - Sol ferrallitiques fortement désaturé induré du Cameroun .....
23I - Description et caractéristiques .....
232 - Les résultats analytiques .....

Chapitre III : Les sols ferrallitiques moyennement désaturés ...
3I - Sol ferrallitique moyennement désaturé de Madagascar .....
3I-I - Description et caractéristiques .....
3I- 2 - Les résultats analytiques .....

32 - Sol ferrallitique moyennement désaturé remanié de R.C.A. .....
32-I- Description et caractéristiques .....
32-2- Les résultats analytiques .....

Chapitre IV - Les sols ferrallitique faiblement désaturé du Dahomey
4I - Description et caractéristiques .....
42 - Résultats analytiques .....

3ième PARTIE : DISCUSSION CRITIQUE DES RESULTATS
ESSAI D' INTERPRETATION

Introduction III

Chapitre I : Le gallium II3
II - Caractères géochimiques III3
I2 - Comportement dans la fraction 0 à 2 µ ... II5
I3 - " " 2 à 20µ ... II6
I4 - " " 20 à 35µ ... II6

Chapitre II : Le cuivre II8
2I - Caractères géochimiques II8
22 - Comportement dans la fraction 0 à 2 µ ... II9
23 - " " 2 à 20µ ... I20
24 - " " 20 à 35µ ... I2I

Chapitre III : Le plomb I23
3I - Caractères géochimiques I23
32 - Comportement dans la fraction 0 à 2 µ ... I25
33 - C " " 2 à 20µ ... I26
34 - " " 20 à 35µ ... I26

Chapitre IV : Le vanadium I27
4I - Caractères géochimiques I27
42 - Comportement dans la fraction 0 à 2 µ ... I29
43 - " " 2 à 20µ ... I30
44 - " " 20 à 35µ ... I30

Chapitre V : Le zirconium I32
5I - Caractères géochimiques I32
52 - Comportement dans la fraction 0 à 2 µ ... I34
53 - " " 2 à 20µ ... I34
54 - " " 20 à 35µ ... I34

Chapitre VI : Le chrome I36
6I - Caractères géochimiques I36
62 - Comportement dans la fraction 0 à 2 u ... I38
63 - " " 2 à 20u ... I38
64 - " " 20 à 35u ... I39

Chapitre VII : Le cobalt et le nickel I40
71 - Caractères géochimiques I40
72 - Comportement dans la fraction 0 à 2 µ I41
73 - " " 2 à 20µ I42
et 20 à 35µ I42

Chapitre VIII : Le manganèse I44
81 - Caractères géochimiques I44
82 - Comportement dans la fraction 0 à 2 µ I46
83 - " " 2 à 20µ
et 20 à 35µ I47

CONCLUSIONS GENERALES I48

BIBLIOGRAPHIE

Table des Matières.